ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · F. SIMON

166. BAND, 1/2. HEFT

MIT 40 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im September 1933

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

M. Le Blanc und *O. Harnapp*, Die Elektroden dritter Art. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 33.)

E. Wertyporoch und *J. Kowalski*, Die Leitfähigkeit von Eisenchlorid in nicht wässerigen Lösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 33.)

Wilfried Heller und *Hans Zocher*, Über die transversale magnetooptische Anisotropie einiger kolloider Lösungen. II. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 8. 33.)

Fortsetzung s. Umschlagseite

Kryolyse und Gasbeladung lyophiler Kolloide. I. Teil.

11. Mitteilung zum Mechanismus der Enzymwirkung[1]).

Von

Gertrud Weiss und F. F. Nord.

(Aus dem Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.)

(Ausgeführt mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 33.)

Um bessere Einsicht in den Mechanismus enzymatischer Vorgänge zu erhalten, wird der Einfluss der Gasbeladung auf lyophile Kolloide geprüft, die der Kryolyse unterworfen waren.

1. Einführung.

Einer Gruppe unserer Untersuchungen aus der jüngsten Zeit lag die Beobachtung[2]) zugrunde, dass eine der Frostwirkung ausgesetzt gewesene zellfreie Zymaselösung, deren physikalisch-chemisches Verhalten mit dem lyophil-kolloider Lösungen vergleichbar ist, nicht nur eine vorübergehend gesteigerte Wirksamkeit aufweist, sondern auch monatelang haltbar ist. Die an solchen Lösungen vorgenommenen physikalisch-chemischen Begleitmessungen führten zu der experimentellen Bekräftigung der Auffassung, dass unter dem Einfluss des Frostes — insbesondere in denjenigen Konzentrationsbereichen, die biologischen Verhältnissen näherliegen, — eine weitgehende Zertrümmerung (Desaggregation) der Kolloidteilchen eintritt, infolgedessen sich der Radius der Teilchen verkleinert und somit eine Vergrösserung der enzymatisch wirksamen „Oberflächen" nach sich zieht.

Eine Folge dieser Zustandsveränderung der kolloiden Teilchen schien unter anderen auch die Steigerung ihrer Empfindlichkeit gegen Zwischenprodukte sowie gegen Vorgänge biochemischer Reaktionen zu sein. Es wurde daher der Versuch unternommen, die Oberfläche derartiger Kolloidteilchen durch Behandlung mit Gasen, wie z. B. Äthylen,

---

[1]) 8. Mitteilung: Z. physikal. Ch.(A) **150**, 1. 1930. 10. Mitteilung: Koll. Z. **58**, 198. 1932. 12. Mitteilung: Bioch. Z. **263**, 353. 1933. Vgl. wegen der vollständigen hierhergehörigen Literatur: F. F. Nord und Mitarbeiter, Erg. Enzymforschg. **1**, 77. 1932; **2**, 23. 1933. [2]) F. F. Nord, Nature **160**, 82. 1927.

Acetylen, Stickoxydul, zu schützen, bei denen wir in anderen Zusammenhängen die Feststellung machen konnten, dass sie die Durchlässigkeit des Protoplasmas zu erhöhen imstande sind. Diese Gase werden an den lyophil-kolloiden Elementen eines Mazerationssaftes physikalisch angelagert und vermögen sowohl eine Hemmung der enzymatischen Wirksamkeit als auch einen Schutz auf die Kolloidteilchen auszuüben (Protektorwirkung), ohne jedoch beim ersten Vorgang eine Fällung herbeizuführen.

Um die Verhältnisse weiter zu klären, haben wir dann a) den Einfluss dieser Gase auf verschiedene, näher gekennzeichnete und sich für biophysikalisch-chemische Modellversuche eignende lyophile Kolloide studiert und b) diese Substrate der systematischen Kryolyse unterworfen. Im ersten Falle haben wir festgestellt, dass tatsächlich eine positive Gasverzehrung stattfindet, und im zweiten Falle, dass eine irreversible Veränderung des Zustandes lyophiler Kolloide unter dem Einfluss des Frostes eintritt, und die Veränderung (sowohl Desaggregation als auch Aggregation)[1]) der Oberfläche nachweisbar ist.

Es war naheliegend, den Einfluss der Gasbeladung nunmehr auch bei solchen lyophilen Kolloiden zu untersuchen, die vorher der Einwirkung des Frostes ausgesetzt waren. Sollte nämlich — entsprechend unseren früheren, an verschiedenen Stellen gemachten Ausführungen — eine Desaggregation/Aggregation der lyophil-kolloiden Teilchen unter dem Einfluss des Frostes eintreten, so musste unter allen Umständen eine sinngemässe Veränderung der entsprechenden Werte der Oberflächenspannung bzw. Gasverzehrung der Lösungen messbar werden.

Um Voraussetzungen zu schaffen, die mit für Enzymlösungen massgebenden Verhältnissen vergleichbar sind, haben wir unsere Messungen an dieser Stelle auf Lösungen von 1. Natriumoleat, 2. Eialbumin bzw. 3. Gelatine beschränkt. Die erste Verbindung gehört zwar in die Gruppe der kolloiden Elektrolyte, bietet aber eine gewisse Möglichkeit zur strukturchemischen Deutung der erzielten Ergebnisse. 2. Eialbumin wiederum kann als eine chemische Einheit mit dem Bence-Jones-Protein ähnlichen Eigenschaften angesehen werden, während 3. Gelatine hierzu im Gegensatz einen sowohl chemisch als physikalisch heterogenen Körper darstellt.

---

[1]) Vgl. auch H. B. Bull, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 192. 1932. F. F. Nord, Zum Mechanismus der Enzymwirkung unter besonderer Berücksichtigung der Kryolyse, Stuttgart 1933.

2. Methoden und Apparate.

a) Die Kryolyse.

Die Kryolyse wurde — genau wie in früheren Mitteilungen angegeben — durchgeführt, mit der Einschränkung, dass die Frierdauer durchweg 2 Stunden bei $-18°$ bzw. $-79°$ betrug. Das Auftauen erfolgte auch diesmal durch Sichselbstüberlassen der Lösungen bei Zimmertemperatur.

b) Messmethoden.

Die Kolloide wurden in Lösungen von 5 bis 10^{-6}% angewandt. Gemessen wurden die Oberflächenspannungen der ungefrorenen und der Frostwirkung ausgesetzt gewesenen, nachher aufgetauten Kolloidlösungen a) in unbegastem, b) in mit Äthylen, Acetylen[1]) und Stickoxydul beladenem Zustande. Sie wurden mit dem Apparat von Du Noüy bei 23° C gemessen. Die Werte stellen Durchschnittswerte aus je sechs Messungen dar. Die Gasverzehrung wurde in dem von Cassuto angegebenen Apparat bestimmt. Mit Rücksicht auf die zu erwartende Grössenordnung der Unterschiede in den aufgezehrten Gasvolumina bzw. um möglichst genau ablesen zu können, war — wie bereits früher angegeben — das obere Ende der Messbürette mit einer Teilung von Zehntelkubikzentimetern versehen. Sämtliche Ergebnisse sind auf 0° und 760 mm Druck reduziert und wurden durch Messungen an je 100 cm^3 der gefroren gewesenen bzw. ungefrorenen kolloiden Lösungen erzielt. Zur Sättigung wurden die Lösungen (etwa je 100 cm^3) in Eiswasser 30 Minuten lang[2]) einem langsamen Strom (etwa 300 Blasen/min bei Äthylen und N_2O, etwa 100 Blasen/min beim Acetylen) des betreffenden Gases ausgesetzt.

3. Einfluss der Frostwirkung bzw. Gasbeladung auf die Oberflächenspannung.

Auf interessante Zusammenhänge stösst man bei Betrachtung der Veränderung der Oberflächenspannungswerte z. B. bei Natriumoleatlösungen. Fig. 1 stellt die Oberflächenspannungs-Verhältnisse a) von einer ungefrorenen und unbegasten, b) mit Äthylen beladenen, c) der bei $-18°$ während 2 Stunden gefroren gewesenen, bei Zimmertempe-

[1]) Betreffend Zusammensetzung und sonstiges Verhalten dieser Adsorptive sei auf die Ausführungen in den Erg. Enzymforschg. 1, 83 (Fussnote 3). 1932 verwiesen. [2]) In Vergleichsversuchen wurde beobachtet, dass eine längere Beladungsdauer bei dieser Strömungsgeschwindigkeit auf die Messwerte keinen Einfluss ausübt.

ratur aufgetauten und dann mit Äthylen begasten und d) derselben, bei −79° während 2 Stunden gefroren gewesenen, bei Zimmertemperatur aufgetauten und hiernach mit Äthylen beladenen Natriumoleat-

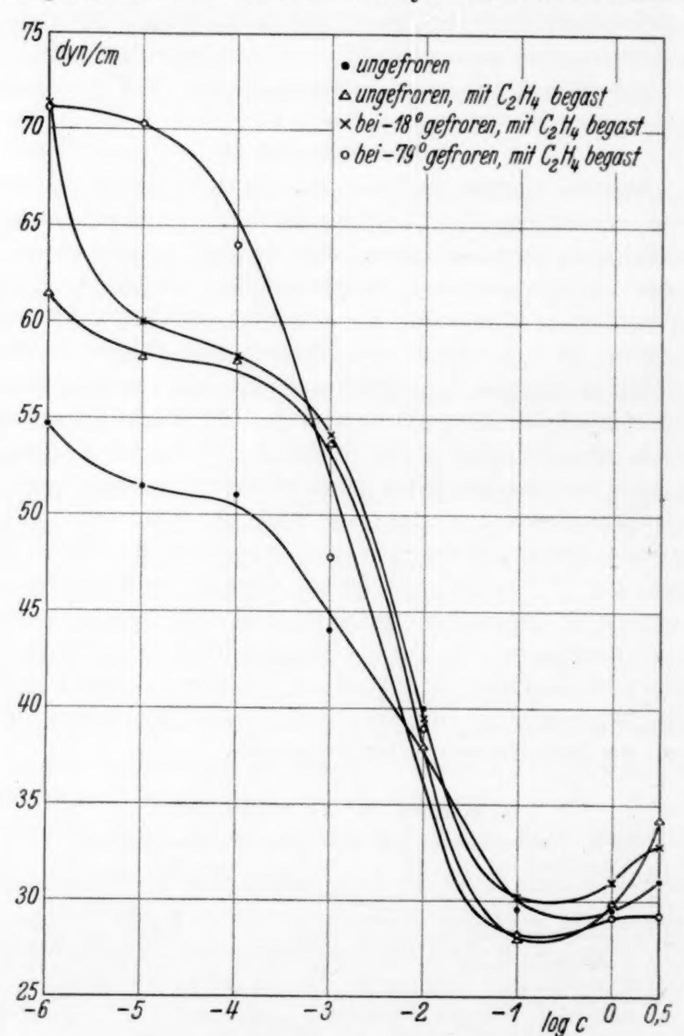


Fig. 1. Oberflächenspannung von Natriumoleatlösungen.

lösung im Konzentrationsbereich 10^{-6} bis $10^{0.5}$% dar. Aus dem Kurvenbild geht hervor, dass im Konzentrationsbereich 10^{-4} bis etwa 10^{-6}% die Werte der Oberflächenspannungen in der oben angegebenen

Reihenfolge der Betrachtung bis auf einen dicht unter der Oberflächenspannung des reinen Wassers liegenden Wert ansteigen. Zwischen den nächstfolgenden Grenzen, aber erst etwa bei der Konzentration von 10^{-3}% beginnend bis etwa 10^{-1}%, sehen wir die Zone der Überlagerungen, und nach Überschreiten des bei ungefähr 10^{-1}% liegenden Minimums der Werte beginnt der Geltungsbereich der van der Waalsschen Kräfte[1]), d. h. der durch die Assoziation bzw. weit geringere Oberflächenaktivität der Neutralkolloide bedingten Verhältnisse, die im übrigen natürlich eine relativ grosse Reichweite haben. Bei der weiteren Betrachtung der Kurven werden wir unwillkürlich an die Zusammenhänge erinnert, die wir zum Teil an anderer Stelle[2]) erörtert haben. Unter dem Einfluss des Frostes wird die weitgehende Hydrolyse des Natriumoleats in dem verdünnten Bereich anscheinend stark erhöht, womit gleichzeitig eine Verkleinerung der Teilchendurchmesser — soweit keine molekulare Lösung vorliegt — eintritt. Haben demnach unsere früher wiedergegebenen Überlegungen[3]) eine Berechtigung, so muss unter der desaggregierenden Wirkung des Frostes eine Erhöhung der Oberflächenspannung als Folge einer vergrösserten Oberfläche vor sich gegangen sein. Wir haben in unseren älteren Untersuchungen beobachtet, dass auch ungesättigte Gase die Oberflächenspannung einer Natriumoleatlösung, abgesehen von dem kritischen Bereich der Strukturveränderungen, durchweg erhöhen. Diese Wirkung ist in unserem Falle unter dem Einfluss des Frostes in stärkerem Masse eingetreten, woraus wir gleichfalls auf eine durch die Desaggregation bedingte Vergrösserung der gasaufzehrenden Teilchenoberfläche schliessen können.

Von besonderem Interesse für die Bewertung der Hypothese von der Desaggregation/Aggregation unter dem Einfluss des Frostes ist die Beobachtung, die wir auf der nachfolgenden Fig. 2 machen können. Hier sind die Oberflächenspannungswerte im früher erwähnten Konzentrationsbereich einer ungefrorenen und während 2 Stunden bei $-18°$ bzw. $-79°$ gefroren gewesenen Natriumoleatlösung miteinander verglichen. Wir sehen auch hier, dass die Oberflächenaktivität der

---

[1]) Es wäre wünschenswert gewesen, die zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte zu messen. Leider eignen sich jedoch die bisher angegebenen Methoden (vgl. z. B. A. v. Buzágh, Koll. Z. 47, 370. 1929. 51, 105. 1930) nur zu ihrer annähernden Bestimmung bei lyophoben Kolloiden. [2]) Erg. Enzymforschg. 1, 109ff. [3]) F. F. Nord, Erg. Enzymforschg. 2, 37. 1933.

gefroren gewesenen **sauren Seifen** weit geringer ist als die in der ungefrorenen Lösung, wodurch eine erhebliche Annäherung der Oberflächenspannungswerte an den Wasserwert, insbesondere unter dem Einfluss der rascheren Abkühlung bei $-79°$, eintritt. In der bei $-18°$

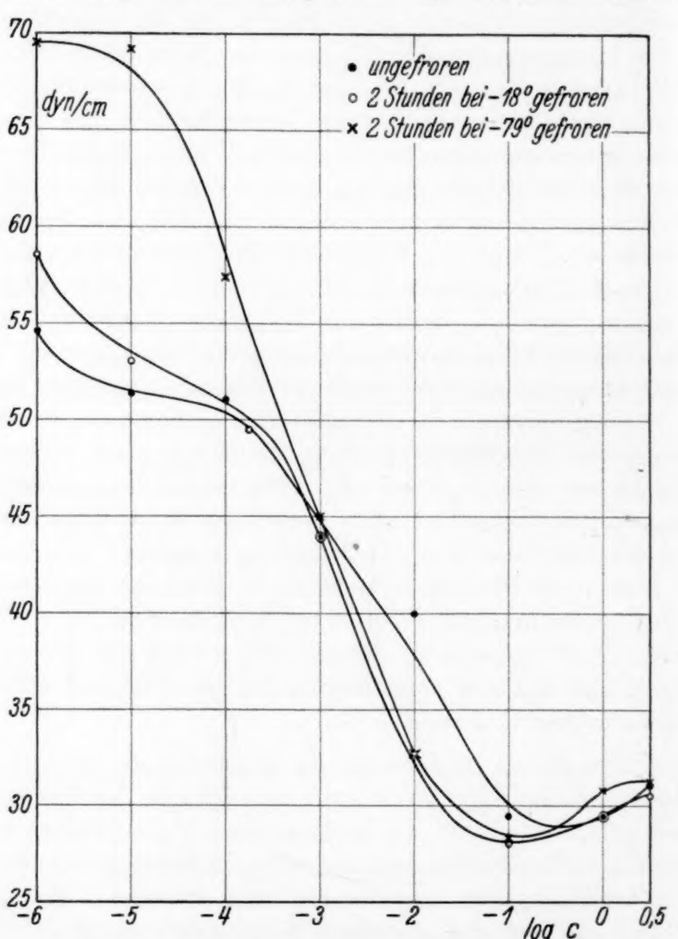


Fig. 2. Oberflächenspannung von Natriumoleatlösungen.

gefroren gewesenen Lösung beginnt bereits, etwa im Konzentrationsbereich 10^{-4}%, die Zone der neutralen Seifen, und, angefangen von der Konzentration 10^{-3}%, sehen wir bei diesen Versuchen, dass die durch Entstehung neutraler Kolloide bedingte Aggregation der Teilchen unter dem Einfluss des Frostes so stark gefördert werden kann,

dass die Oberflächenspannung der den beiden Frostbereichen ausgesetzten Lösungen im Konzentrationsbereich 10^{-3} bis 10^{-1}% stark unter den Wert der Oberflächenspannung der ungefrorenen Lösung

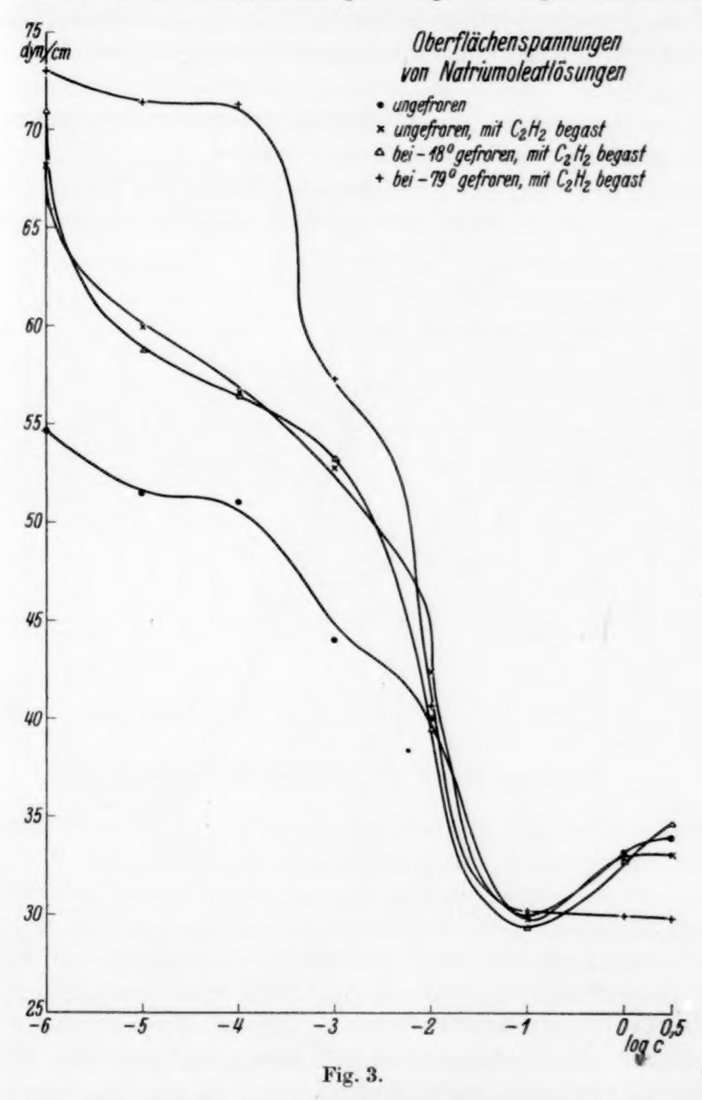


Fig. 3.

sinkt. Bei diesen Versuchen ist bemerkenswert, dass sich der Übergang von der Desaggregation zur Aggregation im Konzentrationsbereich 10^{-3}% scharf absetzt. Dies ist insbesondere deshalb beachtens-

wert, weil wir bei den Messungen, die durch die vorhergehende Fig. 1 dargestellt sind, die Beobachtung machen können, dass die Übergänge zwischen den einzelnen Strukturarten des Natriumoleats sich auch unscharf gestalten können, wodurch infolge gegenseitiger Zonenverschiebungen im Verhältnis Desaggregation/Aggregation — wie wir

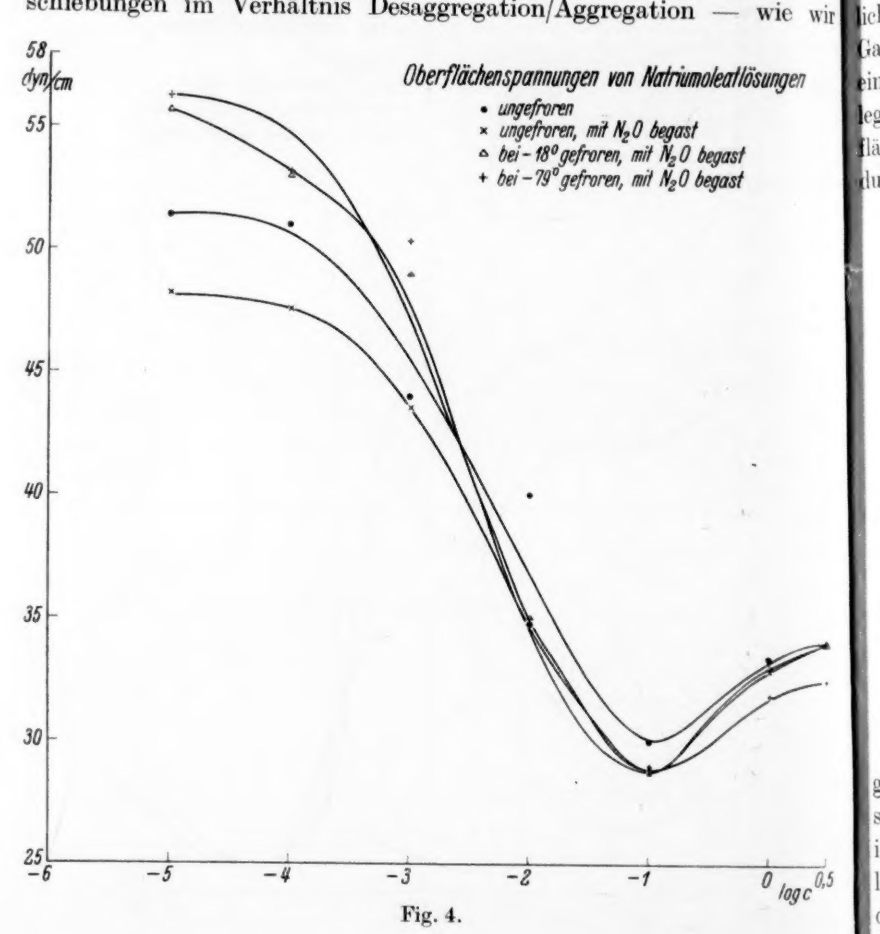


Fig. 4.

dies bereits früher erfahren haben — auch im Bereich höherer Konzentrationen Oberflächenspannungs-Erhöhungen unter dem Einfluss des Frostes gemessen werden können.

Ähnlich gestalten sich die Verhältnisse bei Bestimmung der Oberflächenspannungswerte von Natriumoleat im Falle der Beladung mit Acetylen an Stelle von Äthylen — unter gleichen Voraussetzungen,

mit der Massgabe, dass der auf der rechten Seite vom Minimum befindliche Ast (Fig. 3) der bei $-79°$ aufgenommenen Kurve erheblich unter den in Gegenwart des Äthylens erzielten Messpunkten liegt.

Das nächste Kurvenbild (Fig. 4) gibt die Verhältnisse unter ähnlichen Versuchsbedingungen wieder — mit dem Unterschied, dass die Gasbeladung mit Stickoxydul vorgenommen wurde. In guter Übereinstimmung mit unseren in der 8. Mitteilung wiedergegebenen Darlegungen sehen wir, dass unter dem Einfluss dieses Gases die Oberflächenspannung der Natriumoleatteilchen im ungefrorenen Zustande durchweg erniedrigt wird. Infolge der Gasbeladung im gefroren

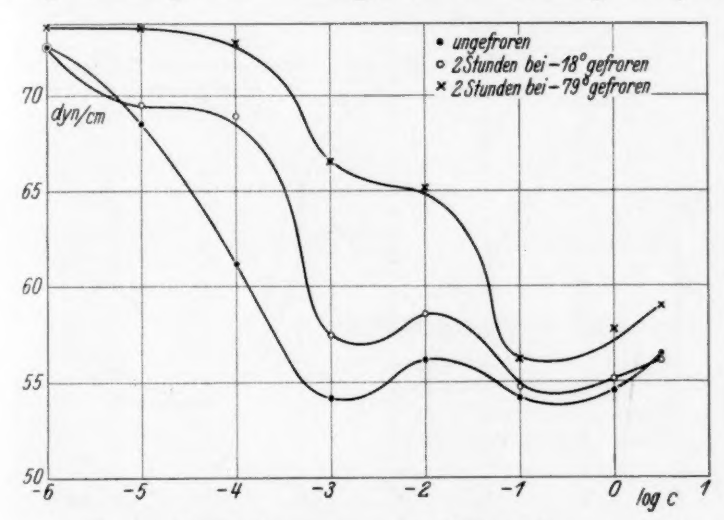


Fig. 5. Oberflächenspannung von Eialbuminlösungen.

gewesenen Zustand reicht dagegen die Erniedrigung der Oberflächenspannung in Anbetracht der Begünstigung der Hydrolyse der Seifen im verdünnten Bereich nicht aus, um sie auch messbar erscheinen zu lassen, und es überwiegt die Oberflächenspannungs-Erhöhung infolge der durch die Desaggregation geförderten Hydrolyse der Teilchen. Der kritische Übergang liegt auch hier im Konzentrationsbereich 10^{-2} bis 10^{-3}%.

Noch überzeugender als die Feststellungen an einem kolloidalen Elektrolyten sind vom Gesichtspunkt des Verständnisses des Mechanismus einer Enzymwirkung unsere Beobachtungen, die wir zum gleichen Zweck und im selben Konzentrationsbereich an Eialbuminlösungen gemacht haben. Betrachten wir die in Fig. 5 wiedergegebenen

Kurven, so fällt uns (vermutlich mangels einer micellaren Struktur der Eiweisskörper) hier ein weniger scharf strukturanalytisch bestimmbarer Übergang der Oberflächenspannungs-Veränderungen unter dem Einfluss des Frostes, verglichen mit den Verhältnissen beim Natriumoleat, auf. Aber auch hier können wir bei Verfolgung des Verlaufes der bei $-18°$ bzw. $-79°$ aufgenommenen Veränderungskurven im genannten Bereich der Konzentrationen eine durchgehende Erhöhung der Oberflächenspannung feststellen. Nur ist ein zweites, im Konzentrationsbereich 10^{-3}% liegendes Minimum der Oberflächenspannungen auffallend. Diese, vermutlich durch eine Strukturanomalie hervor-

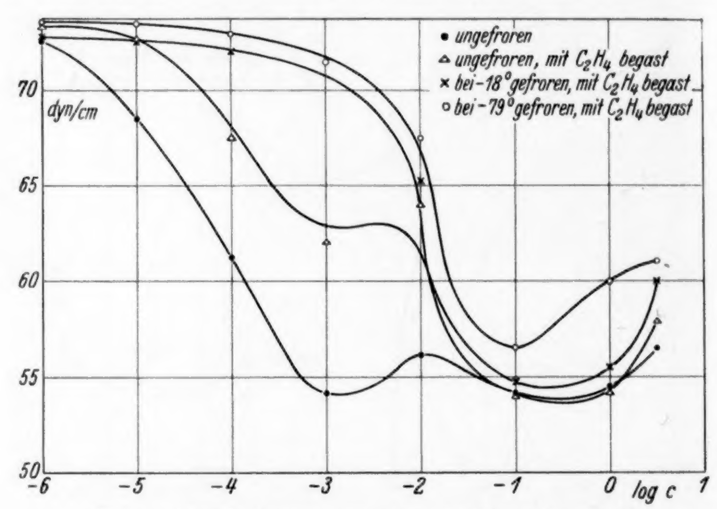


Fig. 6. Oberflächenspannung von Eialbuminlösungen.

gerufene und sich immer wiederholende Erscheinung tritt jedoch um so mehr in den Hintergrund, je grösser die Friergeschwindigkeit ist. Dieser Ausgleich wird nach erfolgtem Eindringen des Äthylens in die unter der Frostwirkung entstandene Oberfläche vollständig (Fig. 6). Darüber hinaus ruft die Begasung der Oberfläche der gefroren gewesenen Eialbuminteilchen, abgesehen vom Konzentrationsbereich 10^{-2} bis 10^{-1}%, eine durchgehende, durch die Vergrösserung der Oberfläche bedingte weitere Erhöhung der Oberflächenspannung hervor.

Der Unterschied zwischen der durch die Äthylenbeladung hervorgerufenen Änderung der Oberflächenspannungswerte beim gefroren gewesenen Eialbumin und den durch die Beladung mit Acetylen

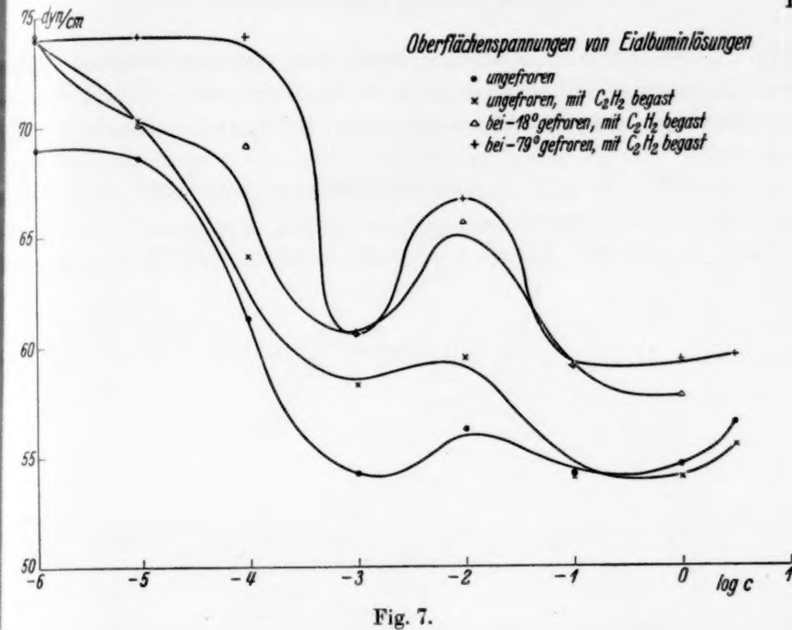

Oberflächenspannungen von Eialbuminlösungen
• ungefroren
× ungefroren, mit C_2H_2 begast
△ bei −18° gefroren, mit C_2H_2 begast
+ bei −79° gefroren, mit C_2H_2 begast
75 dyn/cm
70
65
60
55
50
−6
−5
−4
−3
−2
−1
0
1
log c

Fig. 7.

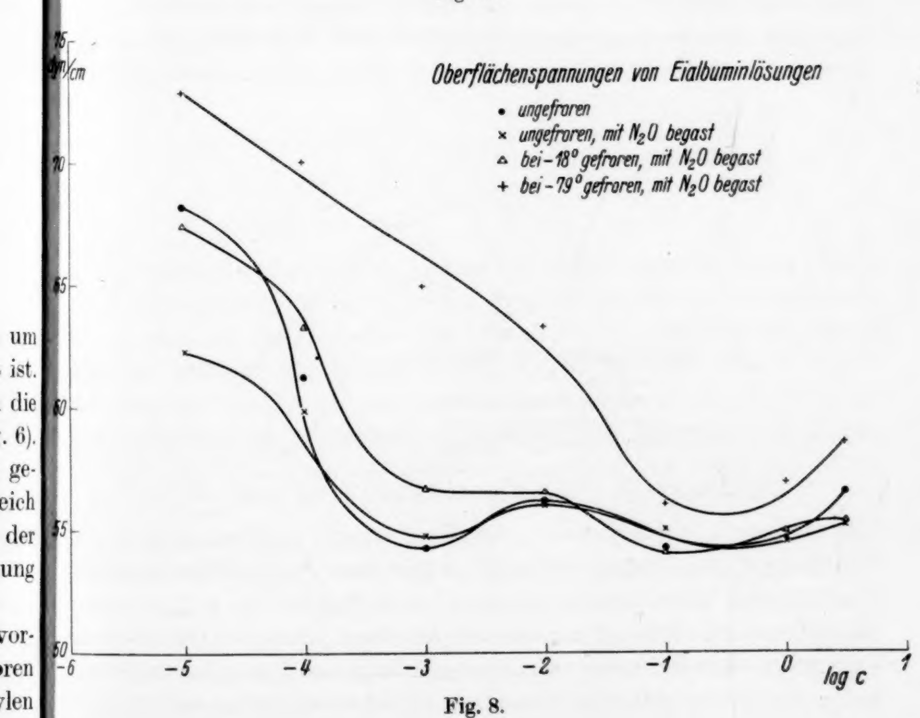

Oberflächenspannungen von Eialbuminlösungen
• ungefroren
× ungefroren, mit N_2O begast
△ bei −18° gefroren, mit N_2O begast
+ bei −79° gefroren, mit N_2O begast
75
dyn/cm
70
65
60
55
50
−6
−5
−4
−3
−2
−1
0
1
log c

Fig. 8.

(Fig. 7) erzielten Werten besteht darin, dass das oben erwähnte Minimum durch das letztere Gas kaum ausgeglichen wird. Der Vergleich der Messwerte der ungefrorenen bzw. mit Stickoxydul (Fig. 8) beladen

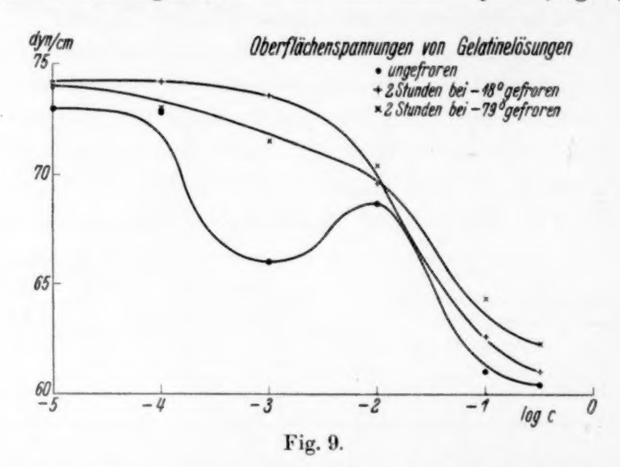


Fig. 9.

gewesenen Oberflächenspannungen mit den an gefroren gewesenen und begasten Substraten gemessenen Werten weist wiederum darauf hin, dass die durch die Frostwirkung hervorgerufene Oberflächenspannungs-

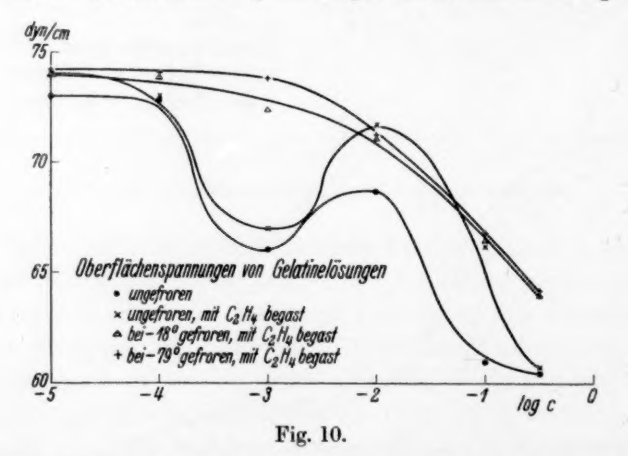


Fig. 10.

Erhöhung die durch das Stickoxydul bewirkte Oberflächenspannungs-Erniedrigung nicht nur kompensiert, sondern noch in weitgehendem Masse steigert. Hierbei ist aber zu beachten, dass die Oberflächenspannungswerte der gefroren gewesenen, begasten Lösungen durchweg unter denen der gefroren gewesenen, unbegasten Lösungen liegen.

Um die Möglichkeit von Analogieschlüssen besser gewährleisten zu können, schien uns die erneute Heranziehung der Gelatine als Substrat für unsere Versuche von besonderer Bedeutung, da ihr heterogener Charakter eine Gegenüberstellung mit einer Zymaselösung eher rechtfertigt. Der Einfluss des Frostes (siehe Fig. 9) ruft einen Ausgleich des in Übereinstimmung mit dem Eialbumin im Konzentrationsbereich 10^{-3}% auftretenden Minimums hervor, verursacht aber im

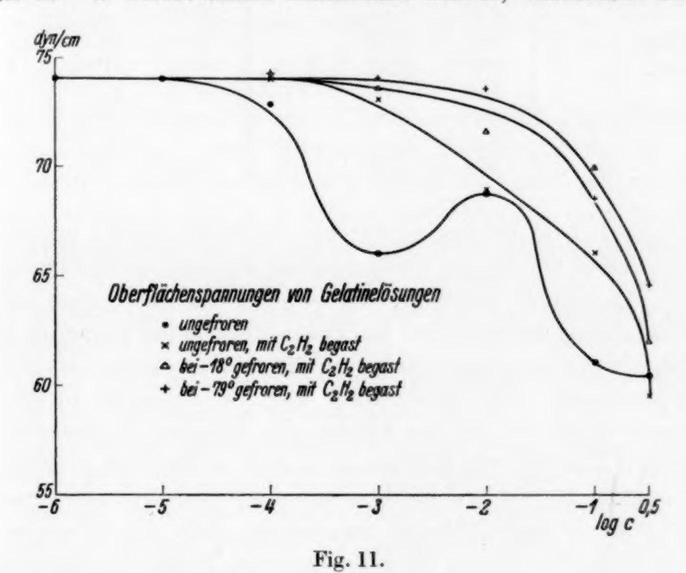


Fig. 11.

übrigen einen durchgehenden Anstieg der Oberflächenspannung. Diese Übereinstimmung im Falle beider Proteine ist um so beachtlicher, als es sich bei der Gelatine im Gegensatz zum Eialbumin um ein Produkt gewisser chemischer Einwirkungen handelt. Die Begasung mit Äthylen (Fig. 10) hat ein Verschwinden des Minimums — diejenige mit Acetylen (Fig. 11) bereits im ungefrorenen Zustande — zur Folge.

4. Einfluss der Frostwirkung auf die Gasverzehrung.

Zur vorläufigen Abrundung unseres methodischen Vorgehens zum Beweis der Desaggregations/Aggregations-Hypothese der Frostwirkung haben wir in einzelnen Konzentrationsbereichen der in den Fig. 1, 3, 6, 7, 10 und 11 wiedergegebenen Messungen Stichproben zur Bestimmung der Gasverzehrung von gefroren gewesenen Natriumoleat- und Eialbumin- bzw. Gelatinelösungen durchgeführt.

Tabelle 1. Äthylenaufzehrung in Kubikzentimeter. — Tabelle 2. Acetylenaufzehrung in Kubikzentimeter.

Lösung	Tabelle 1: ungefroren	Tabelle 1: 2 Stunden gefroren		Tabelle 2: ungefroren	Tabelle 2: 2 Stunden gefroren	
		bei −18°	bei −79°		bei −18°	bei −79°
Wasser	12·42	—	—	90·38	—	—
Natriumoleat 0·1 %	9·68	10·08	—	91·07	92·70	87·58
Eialbumin . . 2 %	10·6	**9·87**	**9·58**	88·19	**87·90**	**87·62**
„ . . 1 %	8·16	8·56	8·33	88·42	91·11	90·39
„ . . 0·01 %	8·65	9·30	9·91	89·96	91·11	90·46
„ . . 0·001 %	11·24	11·21	11·20	—	—	—
Gelatine . . . 0·5 %	5·04	8·12	8·14	91·85	92·05	—

Hierbei haben die aus zahlreichen Einzelmessungen gewonnenen Mittelwerte der verzehrten Gasmenge im Konzentrationsbereich 0·01 bis 1·0% Ergebnisse gezeitigt, bei welchen die durch eine gefroren gewesene Lösung des lyophilen Kolloids aufgezehrten Volumina gegenüber den Vergleichswerten, die an ungefrorenen gemessen wurden, erheblich anstiegen. Der Unterschied war, im einzelnen in den hier gemessenen Kolloiden, bei der Lösung der Gelatine am kleinsten, bei der 1%igen Lösung von Eialbumin (mit Acetylen) am grössten, dagegen bei einer 10^{-3}%igen Eialbuminlösung überhaupt nicht messbar. Es dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Tatsache einer erhöhten Gasaufnahme im Falle der gefroren gewesenen Kolloide auf eine Verkleinerung des Teilchenradius und dementsprechende Vergrösserung der Oberfläche schliessen lässt, unabhängig davon, ob ein Teil des Gases an der Grenzfläche der Teilchen adsorbiert wurde oder permutoid eingedrungen ist, zumal der eigentliche lösende Raum im Sinne von M. Pólanyi[1]) sich auf keinen Fall vergrössert haben dürfte. Dass im übrigen unter dem Einfluss tiefer Temperaturen eine Auffangfläche im höchstdispersen Zustand stabilisierter Metalle entstehen kann, die erstaunlich hohe Mengen verschiedener Gase aufzuzehren vermag, ist in der anorganischen Chemie aus den interessanten Untersuchungen von Frankenburger und Mitarbeitern[2]) ebenfalls bekannt. Die Gasaufzehrung einer 2%igen Eialbuminlösung nimmt dagegen unter den gleichen Versuchsbedingungen infolge Überwiegens der

[1]) M. Pólanyi, Bioch. Z. **104**, 249. 1920. [2]) W. Frankenburger, Mayrhofer und Schwamberger, Z. Elektrochem. **35**, 590. 1929. **37**, 473. 1931.

Aggregation (in guter Übereinstimmung auch mit unseren früher wiedergegebenen Emulsions-Mikrophotogrammen[1])) erheblich ab. Da im übrigen die Oberflächenbildung beim Natriumoleat erst oberhalb des Konzentrationsbereiches von 0·1 % vorherrschend sein dürfte, ist es weiter nicht verwunderlich, dass wir, entsprechend der bei −79° zunehmenden Aggregation der Teilchen, auch hier eine Unterschreitung der Acetylenaufnahme — im Vergleich mit derjenigen im ungefrorenen Zustande — gefunden haben.

Zusammenfassung.

Die erneute Heranziehung des Natriumoleats als eines Substrats, das für das Festhalten von Veränderungen geeignet ist, die durch biophysikalische Ursachen bedingt sind, schien uns auch im vorliegenden Fall insbesondere durch den Umstand gerechtfertigt, dass die Wandlungen seiner Struktur in den uns hauptsächlich interessierenden niedrigen Konzentrationsbereichen in Übereinstimmung mit unseren früheren Feststellungen durch die hier angewandten Methoden leichter zu fassen sind.

Da Eiweiss jedoch nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse nicht nur als Substanz für kristallisierte Enzyme in Frage kommt, sondern auch für die Eigenschaften der sogenannten Trägersubstanzen verantwortlich ist, so können die an Eialbumin bzw. Gelatine erhaltenen Befunde als exakte Beweise für die Abhängigkeit der Funktionen eines kolloiden Trägers von seinem physikalischen Zustand, z. B. dem Dispersitätsgrad, im Sinne unserer obigen Ausführungen angesehen werden.

---

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1148. 1932.

Eine Drehkammer zur interferometrischen Bestimmung der Brechungsindices von Lösungen[1]).

Von

A. Kruis und W. Geffcken.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 33.)

Es wird die Durchkonstruktion einer Interferometerkammer beschrieben, bei der die Ordnung der Interferenzen durch Drehung bestimmt wird.

1. Beschreibung des Apparates.

Das von dem einen von uns[2]) entwickelte Verfahren zur Bestimmung der Brechungsindexdifferenz $\Delta\, n = n_{\text{Lösung}} - n_{\text{Wasser}}$ hat sich bei unseren refraktometrischen Messungen gut bewährt. Das Prinzip ist folgendes. Dreht man eine Interferometerkammer, welche in einer Hälfte die Lösung, in der anderen das Lösungsmittel enthält, aus ihrer Normallage (vgl. S. 19), so lässt sich eine Verschiebung der Interferenzstreifen beobachten, deren Stärke von dem Drehwinkel und der Ordnung der Interferenzen in Normallage abhängt. Durch Zählen der bei einer Drehung um einen bestimmten Winkel wandernden Streifen lässt sich also die Ordnung der Interferenzen in Normallage der Kammer bestimmen. Dieses Verfahren ist nicht nur sicherer und bequemer als die Methode des „achromatischen Streifens"[3]), sondern es erlaubt auch einen bei weitem höheren Messbereich zu umfassen, da der sogenannte Kompensator nur mehr zur Bestimmung der Streifenbruchteile dient. In der eingangs zitierten Arbeit ergab sich die Zahl der Interferenzen in der Normallage Q_λ zu

$$Q_\lambda = P_\lambda \frac{\cos\alpha + \dfrac{\lambda_{\text{Vak}}}{2 n_{0\lambda} a} P_\lambda}{1 - \cos\alpha - \dfrac{\lambda_{\text{Vak}}}{n_{0\lambda} a} P_\lambda} = P_\lambda f. \qquad (1)$$

---

[1]) XXVI. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". Von früheren Mitteilungen werden hier zitiert: X. W. Geffcken und H. Kohner, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 456. 1928. XIXa: W. Geffcken, Z. Elektrochem. **37**, 233. 1931.
[2]) W. Geffcken, Mitteilung XIXa., deren Kenntnis hier vorausgesetzt wird.
[3]) Hierbei musste der verschiedenen Dispersion von Lösung und Kompensator in komplizierter Weise Rechnung getragen werden. W. Hallwachs, Wied. Ann. **47**, 380. 1894; **53**, 1. 1894. G. Karagunis, A. Hawkinson und G. Damköhler, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 433. 1930.

Dabei bedeutet $n_{0\lambda}$ den Brechungsindex von Wasser für die betreffende Wellenlänge, P_λ die Zahl der gewanderten Streifen für einen Drehwinkel α, a die Kammerlänge, f sei als Kammerfaktor bezeichnet. Für Lösungen mit einem $Q < 70$ vereinfacht sich der Ausdruck für f zu

$$f\,(=)\,f_0 = \frac{\cos\alpha}{1-\cos\alpha},$$

d. h. (nach der Zeiss'schen[1]) Ausdrucksweise) für Lösungen von maximal 2000 Trommelteilen (T. T.) lässt sich die Ordnung durch Multiplikation der Zahl der wandernden Streifen mit einem konstanten Faktor berechnen.

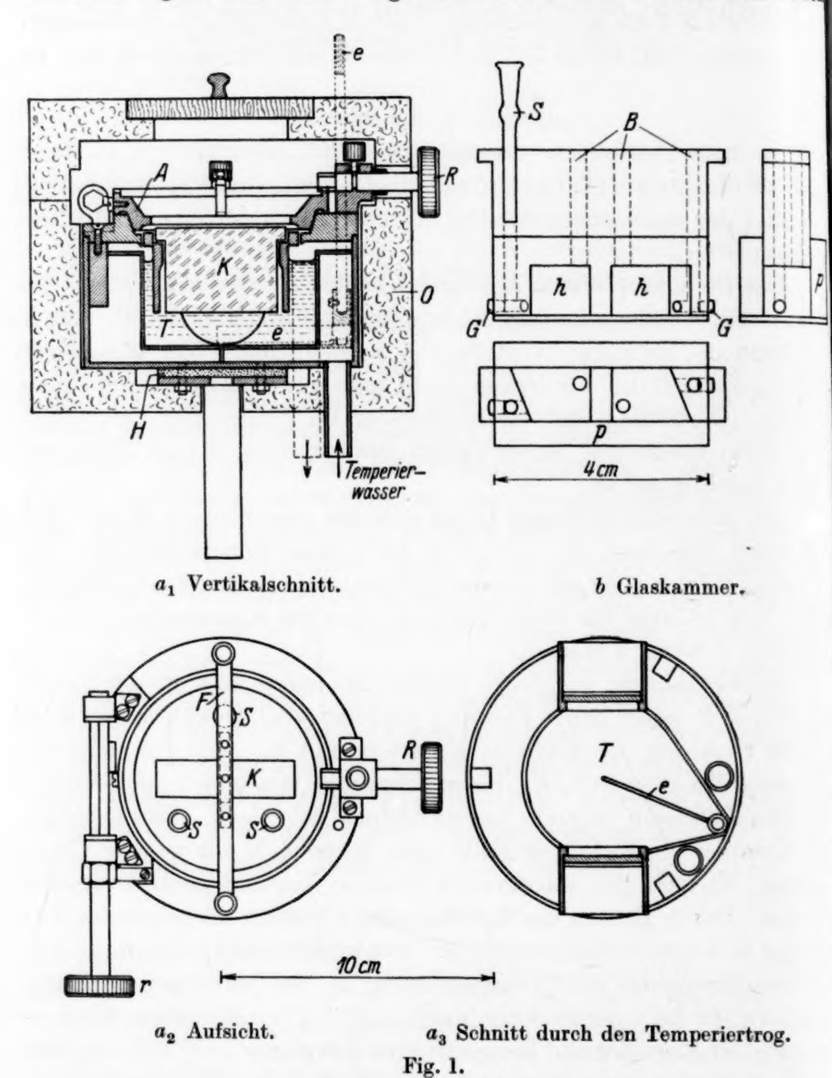
Das für unsere ersten Messungen benutzte primitive Instrument zeigte einige technische Mängel und erlaubte noch nicht die durch die Methode bedingten Vorteile voll auszunützen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Forderung einer genauen Konstanz des Drehwinkels. Gemeinsam mit Herrn Direktor W. Preyss der Ertelwerke (München) wurde eine Konstruktion ausgearbeitet, die an Hand der Fig. 1 beschrieben sei.

Bei unserem Instrument lassen sich vier verschiedene Drehwinkel wahlweise benutzen, so dass auch bei hohen Konzentrationen das mühsame Zählen einer sehr grossen Zahl wandernder Streifen vermieden wird. Wir wählten die Werte von α so, dass der Kammerfaktor f_0 die Werte 2, 4, 6 und 8 besass[2]).

Ein entlasteter, sorgfältig eingeschliffener Konus A, der durch die Feder F gegen seine Führung gepresst wird, gewährleistet eine exakte Lagerung der Kammer K, welche mit den drei Schrauben S justierbar befestigt ist[3]). An diesen Schrauben lassen sich auch andere kürzere Kammern bequem auswechselbar befestigen. Die Drehung der Kammer geschieht mit Hilfe eines Rietzels R mit grosser Übersetzung, so dass die wandernden Streifen bequem gezählt werden können. Durch Drehen des Riffelknopfes r können nacheinander Anschläge betätigt werden, welche die Drehwinkel exakt abgrenzen. Die Reproduzierbarkeit der Trommelstellung in der jeweiligen Drehstellung beträgt bei unserer Anordnung auch bei wiederholtem Herausnehmen der Kammer und konzentrierten Lösungen $\pm {}^1/_2$ T. T., so dass also kein Einfluss einer Unsicherheit in der Winkeleinstellung bemerk-

[1]) Zeiss Mess-Nr. 320/V. [2]) Dies ist zweckmässig bei Untersuchung von Lösungen bis 2 norm., während etwa 2, 6, 18 und 36 günstiger wäre, falls ein grösserer Bereich gewünscht wird. Bei einer 10 norm. Lösung wären dann bis zum 1. Anschlag etwa 40 Streifen zu zählen. [3]) Vgl. Fig. 1 a_2.

bar ist. Eine genaue Bestimmung der Drehwinkel ergab gute Übereinstimmung zwischen den Angaben der Firma Ertel und den durch



a_1 Vertikalschnitt. b Glaskammer.

a_2 Aufsicht. a_3 Schnitt durch den Temperiertrog.

Fig. 1.

vergleichsweise Messung mit dem verbesserten PULFRICHschen Refraktometer[1]) und dem Interferometer berechneten Werten.

---

[1]) W. GEFFCKEN und H. KOHNER, X.

Die Interferometerkammer lässt sich auch in einer um 180° gedrehten Lage benutzen. Dies ergibt eine gute Kontrolle und eine Erhöhung der Messgenauigkeit. Die Kammer kann bequem aus dem Temperiertrog T[1]) herausgehoben werden, so dass eine Reinigung der Kammer ausserhalb des Instrumentes vorgenommen werden kann. Der mit Wasser gefüllte, vernickelte Temperiertrog ist von einem Behälter umgeben, durch den das Wasser eines Thermostaten geleitet werden kann. Um ein Schwanken der Interferenzstreifen als Folge von Temperaturströmungen zu vermeiden wurde der Lichtweg im Trog möglichst kurz gemacht. Ein Rührer e aus Neusilber, der von aussen betätigt werden kann, ermöglicht eine schnelle Temperaturangleichung zwischen Messkammer und Temperiertrog. Die Temperierung erfolgt in 5 bis 10 Minuten. Eine Korkschicht O, deren Deckel zur Beschickung der Kammer abgehoben werden kann, isoliert das Instrument gegen die Aussentemperatur. Durch die Hartgummiplatte H wird der Wärmeabfluss in den Reiter vermindert. Das Instrument wird in Verbindung mit einem HABER-LÖWEschen Interferometer verwendet. Die für Absolutmessungen von Δn wichtige Justierung der Normalstellung der Kammer, d. h. Senkrechtstellung zur optischen Achse, erfolgte sehr sorgfältig mit Hilfe eines GAUSSschen Okulars mit Fadenkreuz, das gegen das Okular des Beobachtungsfernrohres ausgetauscht werden konnte.

Die verwendete 1-cm-Messkammer aus Glas[2]) ähnelt einer gebräuchlichen Flüssigkeitskammer (siehe Fig. 1 *b*). Die zur Aufnahme der Lösung bzw. des Lösungsmittels dienenden Hohlräume (Kammerhälften) h wurden aus einem Glasquader herausgeschnitten. Durch die Schliffröhrchen S in den Bohrungen B wird das Einfüllen bzw. Wechseln der Flüssigkeiten vorgenommen. Die kleinen Glasstopfen G sind mit Paraffin abgedichtet und werden nur zur mechanischen Reinigung der Kammerhälften herausgenommen. Auf den mit grosser Präzision plangeschliffenen Küvettenkörper sind zwei Planplatten p aufgekittet, während ein Objektträger den Bodenverschluss bildet. Als Kittmaterial für wässerige Lösungen war Kanadabalsam brauchbar, der als dünnflüssige Lösung in Chloroform zur Anwendung kam. Die Kittschicht war nur etwa 0,005 mm stark und bot deshalb den zerstörenden Einflüssen der Flüssigkeiten eine nur geringe Angriffsfläche.

---

[1]) Vgl. Fig. 1 a_1 und a_3. [2]) Die Glaskammer wurde vorzüglich ausgeführt durch die Firma Steinheil und Söhne, Optische Werkstätten München.

2. Auswertung der Messungen.

Zur praktischen Auswertung der Messungen wird Formel (1) zweckmässig in der Form

$$Q_\lambda = P_\lambda \frac{\cos\alpha + \frac{\lambda_{\mathrm{Vak}}}{2 n_0 a} P_\lambda}{1 - \cos\alpha - \frac{\lambda_{\mathrm{Vak}}}{n_{0\,\lambda}\, a} P_\lambda} = P_\lambda (f_0 + c_\lambda P_\lambda) \qquad (1a)$$

geschrieben, wobei, wie die graphische Auftragung zeigt, c_λ bei einem Messbereich selbst bis 2 norm. nur eine Funktion des Drehwinkels und der Wellenlänge ist. Bei Dispersionsmessungen ergibt sich eine weitere Vereinfachung dadurch, dass, wie leicht zu beweisen, der zweite Term der Klammer für ein und dieselbe Lösung auch für verschiedene Wellenlängen nur mehr vom Drehwinkel abhängig ist. Also $Q_\lambda = P_\lambda (f_0 + c_{\lambda_1} P_{\lambda_1})$. Für $\lambda_1 = 587$ mμ (D_3) ergeben sich folgende Werte von c_{λ_1}

f_0	8·0	6·0	4·0	2·0
c_{λ_1}	0·0035	0·0020	0·0010	0·0003

Nachfolgend sei an Hand einer Messung der Gang der Berechnung erläutert.

Tabelle 1. Schema der Berechnung der Zahl Q der Interferenzstreifen in Normallage der Kammer. $NaCl$, $C_v = 2·73911$ Äquiv./Liter.

Anschlag	$\lambda = 667·8$ mμ							
	P gezählt	P[1]) berechnet	Streifenbruchteile gemessen	P exakt	$c_{\lambda_1} P_{\lambda_1}$	f_0	f	Q
1	46	—	− 0·12	45·88	0·180	7·962	8·142	373·55
2	—	60	− 0·29	59·71	0·139	6·011	6·150	373·18
3	—	91	− 0·18	90·82	0·102	4·008	4·110	373·27
4	—	180	+ 0·21	180·21	0·065	2·007	2·072	373·29

Genauer Wert 373·42

Anschlag	$\lambda_{D_3} = 587·5$ mμ				
	P gezählt	P[1]) berechnet	Streifenbruchteile gemessen	P exakt	Q
1	53	—	− 0·29	52·71	429·16
2	70	—	− 0·16	69·84	429·52
3	—	104·5	+ 0·48	104·48	429·41
4	—	208	+ 0·17	208·17	429·23

Genauer Wert 429·32$_5$

[1]) Berechnet aus dem Q der vorhergehenden Zeile und auf ganze Zahlen abgerundet.

Die Dezimalstellen der in der Tabelle als genaue Werte für Q angegebenen Zahlen sind keine Mittelwerte, sondern ergeben sich aus den Differenzen zwischen den Ablesungen in Normalstellung und den Wasserwerten. Unter letzteren versteht man die Ablesungen in Normalstellung wenn beide Kammerhälften mit Wasser gefüllt sind. Diese Differenzen gegenüber reinem Wasser erhält man, wie oben erwähnt, mit grösserer Genauigkeit, wenn man die Kammer um 180° dreht. Bezeichnet man die Kompensatorstellungen für Wasser gegen Wasser mit w_0 bzw. w_{180}, die Stellungen für Lösung gegen Wasser mit l_0 bzw. l_{180}, so ergibt sich, wenn k den Umrechnungsfaktor von T.T. auf Streifen bedeutet, für die Streifenbruchteile

$$Q' = \frac{l_{180} - w_{180}}{k} = \frac{w_0 - l_0}{k}.$$

Durch Addition folgt

$$Q' = \frac{l_{180} - l_0}{2k} + \frac{w_0 - w_{180}}{2k}.$$

Bei idealer Kammer müsste der Term $\frac{w_0 - w_{180}}{2k}$ verschwinden. In Wirklichkeit bleibt wegen der Ablenkung durch den Keilwinkel ein messbarer Betrag, der indes nur noch von der Kammer selbst abhängt, also nur einmal bestimmt zu werden braucht. Die Schwankungen des Wasserwertes, welche durch Mängel der Kompensatorschrauben und kleine Dejustierungen des ganzen Systems auftreten und bei exakten Messungen bisher eine dauernde Kontrolle notwendig machten, werden auf diese Weise eliminiert. Gleichzeitig wird die Genauigkeit verdoppelt. Ergibt sich bei der Drehung der Kammer, falls beide Seiten mit Wasser gefüllt sind, eine Streifenwanderung von mehr als $^1/_{10}$ Streifen, so deutet dies darauf hin, dass divergente Strahlenbündel die Kammer durchsetzen. Fokusiert man den Kollimator genügend sorgfältig, so verschwindet die Streifenwanderung fast vollständig. Der verbleibende geringe Betrag rührt von einer Parallelverschiebung[1]) der Strahlenbündel durch die gedrehte Kammer her. Die richtige Einstellung ist besonders bei der Untersuchung konzentrierter Lösungen wichtig, da andernfalls an den in Mitteilung XIXa abgeleiteten Formeln komplizierte Korrekturen angebracht werden müssen.

Um ein Bild von der erzielbaren Genauigkeit der Resultate zu geben, sei in folgender Tabelle für verschiedene Konzentrationen und

[1]) Es konnte experimentell durch Einsetzen einer Hilfsblende gezeigt werden, dass eine solche Parallelverschiebung eine geringe Streifenwanderung hervorzurufen vermag.

Wellenlängen ein Vergleich zwischen den mit der beschriebenen Drehkammer und den mit einer anderen 10 cm langen Kammer[1]) erhaltenen Werten von Δn angegeben.

Tabelle 2. Vergleich der mit der beschriebenen 1-cm-Kammer bzw. mit einer 10-cm-Kammer erhaltenen Werte für Δn. $\Delta n \cdot 10^6$.

NaCl C_v	1 cm	10 cm	1 cm	10 cm	1 cm	10 cm
	He_{rot} $\lambda = 667{\cdot}8$ mμ		D_3 $\lambda = 587{\cdot}5$ mμ		$He_{grün}$ $\lambda = 501{\cdot}6$ mμ	
$0{\cdot}34773_8$	3435·0	3435·9	3474·5	3474·3	3543·4	3543·6
$0{\cdot}05751_2$	581·1	580·8	587·7	587·2	598·7	598·9
0·01605	163·8	163·1	165·3	164·9	168·0	168·1

Nimmt man wegen der 10 fach höheren Messgenauigkeit der 10-cm-Kammer die mit ihr erhaltenen Werte für die angegebenen Stellen als fehlerfrei an, so ergibt sich für die Messungen mit der 1-cm-Kammer für Δn im Mittel eine Abweichung von ungefähr $^1/_2$ Einheit der sechsten Dezimale.

Es ist vielleicht von praktischem Interesse darauf hinzuweisen, dass der oben angegebene, noch etwas umständliche Weg der Messung und Berechnung wesentlich vereinfacht wird, wenn man sich mit einer kleineren Messgenauigkeit begnügt und Δn lediglich aus einer einzigen Horizontalreihe der Tabelle 1 berechnet. Wählt man hierbei den Anschlag so, dass etwa 30 Streifen zu zählen sind, so lässt sich Δn auf wenige Promille genau angeben, was für analytische Zwecke meist ausreicht. Der beschriebene Apparat eignet sich, wie in einer späteren Mitteilung ausführlich gezeigt werden soll, auch zur absoluten Messung von Brechungsindizes, da die unvermeidlichen Unvollkommenheiten der technischen Ausführung sich theoretisch und experimentell eliminieren lassen.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans danken wir für sein förderndes Interesse. Für die Zurverfügungstellung der zum Bau des Apparates erforderlichen Mittel sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu ergebenem Dank verpflichtet.

Der hier beschriebene Apparat kann von der Firma Ertel, feinmechanische Werkstätten München, bezogen werden.

[1]) Näheres wird in einer späteren Mitteilung angegeben werden.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über den Austausch zwischen Atomen und Ionen eines Metalls.

Von

Otto Erbacher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 17. 5. 33.)

Es wird die Frage untersucht, ob sich bei Systemen Metall und Lösung seiner Ionen die Lokalelemente, die infolge der verschiedenen Löslichkeit der einzelnen Stellen des Metalls auftreten, durch entsprechende Vorbehandlung des Metalls beeinflussen lassen.

Die Ermittlung des Austausches zwischen den Atomen einer Metalloberfläche und den Ionen der umgebenden Salzlösung (desselben Metalls), die durch Zugabe einer radioaktiven isotopen Atomart als „Indicator" ermöglicht wird, wurde von v. HEVESY[1]) und von v. HEVESY und M. BILTZ[2]) im Falle des Bleies ausgeführt. Sie untersuchten den Austausch bei dem System Blei und wässerige Lösung von Bleinitrat bzw. Bleichlorid in Abhängigkeit von der Zeit und von der Konzentration der Lösung. Dabei wurde festgestellt, dass zwischen den Atomen und Ionen ein Austausch entsprechend einer grossen Reihe von Atomschichten stattfindet. Eine Erklärung für diesen Befund sehen die genannten Autoren in der Auswirkung von Lokalelementen, die auf der verschiedenen Löslichkeit der einzelnen Stellen des Metalls beruhen. Sie werden im folgenden „Löslichkeits-Lokalelemente" genannt.

Das Auftreten solcher Löslichkeits-Lokalelemente ist ferner auch bei der elektrochemischen Abscheidung von edleren Ionen auf einem Metall, z. B. von *Bi* auf *Ni* aus heisser 0·1 norm. *HCl*, festgestellt worden[3]). In diesem Falle konnten jedoch diese Lokalelemente durch Vorbehandlung des Metalls in dem Lösungsmittel beseitigt werden, so dass es dann nur noch zu einem Austausch entsprechend einer einatomaren Belegung der Metalloberfläche kam.

Es war nun die Frage, ob die Löslichkeits-Lokalelemente durch Vorbehandlung des Metalls in dem Lösungsmittel auch bei den Systemen Metall und Lösung seiner Ionen beeinflusst werden können.

---

[1]) G. v. HEVESY, Physikal. Z. **16**, 52. 1915. [2]) G. v. HEVESY und M. BILTZ, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 271. 1929. [3]) O. ERBACHER, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 196. 1933.

Bei der Vorbehandlung von Blei in einer wässerigen Bleisalzlösung hatten v. HEVESY und BILTZ keine Beeinflussung feststellen können.

Ein anderes Ergebnis hatten eigene Versuche[1]), die mit sauren Lösungen ausgeführt wurden. Hier war der Austausch von *Pb* mit *Pb*-Ionen und von *Bi* mit *Bi*-Ionen in 12 %iger *HCl* untersucht worden. Dabei wurde gefunden, dass die ausgetauschten Mengen nach Vorbehandlung des Metalls in der Säure bedeutend geringer waren als ohne Vorbehandlung. Die Löslichkeits-Lokalelemente waren also durch die Vorbehandlung teilweise beseitigt worden. Und zwar zeigte sich eine untere Grenze der abgeschiedenen Mengen, die auch bei längerer Zeitdauer der Vorbehandlung nicht unterschritten wurde. Diese untere Grenze entsprach bei Blei noch etwa 60 und bei Wismut etwa 15 Atomschichten, bezogen auf die wirkliche Metalloberfläche[2]).

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, die zeigen, dass bei geeigneter Vorbehandlung auch bei den Systemen Metall und Lösung seiner Ionen keine Löslichkeits-Lokalelemente mehr in Erscheinung treten. Es kommt dann auch in diesen Fällen nur zu einem Austausch entsprechend einer einatomaren Belegung.

Ausführung der Versuche.

Das Metallblech (Blei bzw. Wismut) wurde einige Minuten in heisser etwa 20 % iger HNO_3 gedreht, wodurch auf der gesamten Oberfläche Ätzfiguren auftraten. Nach Abspülen mit destilliertem Wasser wurde dann das Blech in 1·5 cm³ einer Säurelösung gedreht (eintauchende Metallfläche ausgemessen 1·377 cm²). Das Lösungsmittel wurde so gewählt, dass auch bei längerer Dauer des Versuches die abgeschiedene Menge einen noch gut feststellbaren Betrag der insgesamt in Lösung gegangenen Menge darstellte. Nach einer bestimmten Zeit wurde die radioaktive Atomart (*Th* B bzw. *Th* C), in einer kleinen Menge des Lösungsmittels gelöst, zur Lösung gefügt. Das Metallblech wurde in der Lösung weitergedreht und schliesslich unter Berühren seines Randes am Glase aus der Lösung genommen, so dass praktisch keine Lösung haften blieb. Durch γ-Strahlenmessung wurde dann die nach Zugabe der radioaktiven Atomart eingetretene Verteilung der überhaupt gelöst gewesenen Menge zwischen fester und flüssiger Phase

[1]) O. ERBACHER, Z. Elektrochem. 38, 532. 1932. [2]) Die wirkliche Oberfläche ist bei geschmirgelten Metallflächen etwa 2·5 mal grösser als die ausgemessene Fläche (Z. physikal. Ch. (A) **163**, 227. 1933).

im Endzustand in Prozenten festgestellt. Die absolute Menge der flüssigen Phase im Endzustand wurde durch Lösungsversuche unter gleichen Bedingungen ermittelt, wobei die gelöste Menge durch Wägung des elektrolytischen Niederschlages bzw. auf colorimetrischem Wege bestimmt wurde. Daraus liess sich dann die absolute abgeschiedene Menge errechnen. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle eingetragen.

Nr.	Metall in Lsg. gedreht in Min.		Indicator in Lsg. geblieben in Proz.	Metall in Lsg. geblieben in mg	Metall abgeschieden in mg
	insgesamt	nach Indicatorzugabe			
Austausch zwischen Bleimetall und Bleiionen in 0·01 norm. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur.					
1	30	15	98·11	0·27	0·0052
2	50	30	98·63	0·39	0·0054
3	120	60	97·59	0·51	0·0126
4	120	60	98·91	0·51	0·0056
5	157	67	97·52	0·535	0·0136
6	172	112	98·75	0·54	0·0068
7	180	120	99·05	0·55	0·0053
Austausch zwischen Wismutmetall und Wismutionen in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei gewöhnlicher Temperatur.					
8	185	125	98·76	0·208	0·0026
9	188	128	98·58	0·209	0·0030

Für die folgende Betrachtung soll nach den Ergebnissen der Tabelle mit einer ausgetauschten Metallmenge von rund $5 \cdot 10^{-6}$ g *Pb* und rund $3 \cdot 10^{-6}$ g *Bi* gerechnet werden. Der der Ionenadsorption zukommende Anteil an der Gesamtabscheidung wird hier nicht weiter berücksichtigt, da er nach früheren Versuchen nur Bruchteile der Gesamtabscheidung beträgt. Berechnet man, wie schon früher beschrieben[1]), die den abgeschiedenen Mengen entsprechenden Flächen bei Annahme einer einatomaren Schicht, so ergibt sich im Falle des Bleies eine Fläche von 15·4 cm² und im Falle des Wismuts 9·98 cm², oder für 1 cm² ausgemessener Fläche gerechnet 11·2 cm² (Blei) und 7·25 cm² (*Bi*). Nun wurde früher festgestellt[2]), dass das Verhältnis wirkliche Oberfläche: ausgemessener Oberfläche bei geschmirgelten Metallflächen 2·5 beträgt. Wäre also durch das Ätzen dieselbe Oberflächenausbildung erzielt worden, wie durch das Schmirgeln, so ergäbe

[1]) O. Erbacher, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 225. 1933. [2]) O. Erbacher, loc. cit.

sich ein Austausch von 4·4 Atomschichten beim Blei und von 2·9 beim Wismut. Gegenüber den eingangs angeführten Fällen würde demnach nach vorausgehender Ätzung nur mehr eine geringfügige Auswirkung von Löslichkeits-Lokalelementen in Erscheinung treten. Nun besteht aber grosse Wahrscheinlichkeit, dass das Ätzen eine grössere Oberflächenausbildung zur Folge hat als das Schmirgeln. Aus diesem Grunde kann wohl angenommen werden, dass in den zuletzt genannten Fällen überhaupt keine Wirkung von Löslichkeits-Lokalelementen mehr in Erscheinung trat, und dass nur ein kinetischer Austausch entsprechend einer einatomaren Belegung stattfand.

Zusammenfassung.

Bei gewissen Systemen Metall und Lösung seiner Ionen wird ein Auftreten von Löslichkeits-Lokalelementen beobachtet, die auf der verschiedenen Löslichkeit der einzelnen Stellen des Metalls beruhen und zu einem Austausch entsprechend einer grossen Reihe von Atomschichten führen. Nach vorausgehender Ätzung der Metalle Blei bzw. Wismut wird in geeigneten Lösungsmitteln nur noch eine etwa vier- bzw. dreimal so grosse Menge ausgetauscht, als zu einer einatomaren Belegung der Metalle nach vorausgehendem Schmirgeln nötig wäre. Die Auswirkung der Löslichkeits-Lokalelemente ist hier also sicherlich sehr gering. Da weiterhin gegenüber dem Schmirgeln beim Ätzen eine grössere Oberflächenausbildung wahrscheinlich erscheint, dürfte in den genannten Fällen nach vorausgehender Ätzung überhaupt kein Auftreten von wirksamen Löslichkeits-Lokalelementen erfolgt sein, sondern nur ein kinetischer Austausch entsprechend einer einatomaren Belegung stattgefunden haben.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XIII. Die Verkleisterung verschiedener nativer Stärkearten mit viel Wasser, vergleichend untersucht.

(Eine orientierende Untersuchung über die Frage, ob die einzelnen Änderungen des Stärkekorns bei der Verkleisterung symbat gehen[2]).)

Von

J. R. Katz und Th. B. van Itallie.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 6. 33.)

Die einzelnen Änderungen bei der Verkleisterung gehen im allgemeinen gut symbat. Aber es gelingt unter Umständen, die Verkleisterung so zu führen, dass einzelne dieser Änderungen auftreten, während andere fehlen. Die Verkleisterung ist daher kein einheitlicher Prozess, sondern ein System von ineinander greifenden Teilprozessen; aber fast immer benimmt sie sich durchaus wie ein einheitlicher Prozess.

Das Studium dieser Dissoziationen der Symbasie bildet einen neuen Weg, experimentell in die Unterscheidung der genannten Teilprozesse einzudringen.

Überdies wurde die Verkleisterung bei verschiedenen nativen Stärkearten (mit *A*-, *B*- und *C*-Spektrum) vergleichend untersucht. In Hauptlinien sind die Erscheinungen die gleichen. Es werden aber Unterschiede festgestellt, welche für die einzelnen Stärkearten charakteristisch sind.

1. Problemstellung und Plan der Untersuchung.

Ändern sich alle Eigenschaften des Stärkekorns bei der Verkleisterung gleichzeitig, oder bestehen Abweichungen in der Symbasie? Die Frage muss von ausschlaggebender Bedeutung sein, um beurteilen zu können, ob die Verkleisterung ein einheitlicher Prozess ist oder ein System von ineinander eingreifenden Teilprozessen.

Wir werden in der vorliegenden Abhandlung die in der X. Abhandlung dieser Reihe beschriebenen Versuche über die Änderungen der Stärke beim Erhitzen mit Wasser durch Röntgenversuche ergänzen und an verschiedenen Stärkearten vergleichend durchführen.

---

[1]) XII. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 228. 1933. [2]) Der vorliegende Aufsatz bildete einen Teil der im Dezember 1930 (holländisch) erschienenen Doktorarbeit (Amsterdam) von Th. B. van Itallie.

Ebenso wie in dem ersten Abschnitt der X. Abhandlung[1]) wurde die zu untersuchende Stärke mit der 20fachen Menge Wasser (unter langsamem Drehen der Flasche) $1^1/_2$ Stunden lang im Thermostaten erhitzt. In der genannten Abhandlung wurde experimentell nachgewiesen, dass nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden Erhitzen ein annähernder Endzustand der Verkleisterung erreicht wird. Dort wurden als Mass für den Verkleisterungszustand das Dekantatvolumen und die Menge löslicher Stärke bestimmt. Jetzt wurde überdies noch das Röntgenspektrum der erhitzten Stärke aufgenommen. Nebenbei wurde noch — nach H. Huss[2]) — die Anzahl Stärkekörner gezählt, welche bei der gegebenen Temperatur ihre Anisotropie verloren haben, bzw. welche färbbar geworden sind in 1 % iger Kongorotlösung.

Der Thermostat wurde zuerst auf die gewünschte Temperatur gebracht; dann wurde das Gemisch von 5·25 g lufttrockener Stärke und von 105 cm³ Wasser — immer in einer Flasche von gleichen Abmessungen und von gleicher Wanddicke[3]) — in den Thermostaten gebracht und durch eine einfache mechanische Vorrichtung in langsamem Tempo gedreht. Am Ende des Versuches wurde das Fläschchen kurze Zeit bei Zimmertemperatur abgekühlt. Es wurden 100 cm³ des Inhaltes in einen Messzylinder von 250 cm³ gebracht und bis zu diesem Volumen mit destillliertem Wasser angefüllt. Nach 24 Stunden bei 18° wurde das Volumen des Dekantats abgelesen. Die Menge löslicher Stärke wurde in der obenstehenden Flüssigkeit gewichtsanalytisch bestimmt. Beide Bestimmungen geschahen nach den Vorschriften, welche in der X. Abhandlung beschrieben worden sind[4]). Die Menge löslicher Stärke wird, als Gewichtsprozente der lufttrockenen Stärke (15 % hygroskopisches Wasser) angegeben.

5 cm³ des frisch verkleisterten nicht verdünnten Präparates wurden für die mikroskopische und röntgenspektrographische Untersuchung gebraucht. Einige Tropfen desselben wurden mikroskopiert.

1. um festzustellen, in welchem Grade die Stärkekörner gequollen sind,
2. um den Prozentsatz der noch doppelbrechenden Stärkekörner zu bestimmen (schwarzes Polarisationskreuz zwischen gekreuzten Nicolls),
3. um festzustellen, welcher Prozentsatz der Stärkekörner sich bei kurzdauernder — etwa 2 Minuten langer — Einwirkung in einer $1^1/_2$ % igen Kongorotlösung gefärbt hat (Untersuchungsmethode von H. Huss).

Den Angaben H. Huss[5]) entsprechend wurde gefunden, dass die nach 2 und 3 bestimmten Zahlen in erster Annäherung die gleichen sind[6]). Es wird daher in dieser Abhandlung für beide nur eine Zahl angegeben.

---

[1]) X. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 346. 1932. [2]) H. Huss, Ark. för Botanik **18**, 1. 1922 bis 1924. [3]) Siehe X. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 346. 1932; besonders S. 347. [4]) Siehe X. Abhandlung, loc. cit., besonders S. 348. [5]) H. Huss, loc. cit. [6]) Freilich nur in erster Annäherung; eine folgende Abhandlung dieser Reihe kommt auf die kleinen Unterschiede, die zwischen den beiden bestehen, zurück.

Um das Präparat für die Röntgenaufnahme zu bereiten, wurde die Stärkesuspension mit der 20fachen Menge 96%igen Alkohols zusammengerührt — Klumpenbildung sorgfältigst vermeidend — und mit 96%igem Alkohol ausgewaschen. Dann wurde es in einem Trockenluftstrom auf porösem Ton getrocknet und — wenn es lufttrocken geworden war — mit einer Spur Paraffinöl zu einem Stäbchen gepresst. Grosse Vorsicht ist notwendig, damit nicht durch anwesende Feuchtigkeit die Stärke vor oder während der Aufnahme retrogradiert.

Wir wollen jetzt die angewandte Versuchstechnik noch kurz beschreiben.

Alle Stärke wurde röntgenspektrographisch nach schneller Entwässerung mit Alkohol untersucht. Dadurch vermeidet man den störenden Einfluss grösserer Wassermengen im Präparat, welche das Stärkespektrum geschwächt und undeutlich gemacht hätten. Aber man führt eine mögliche Fehlerquelle ein, welche man sich klar vergegenwärtigen soll: ein etwa gefundenes *V*-Spektrum braucht nicht das Spektrum der erhitzten, zu Kleister gewordenen Stärke zu sein, es kann von einer Substanz stammen, welche durch die Fällung mit Alkohol aus einer anderen Modifikation entstanden ist. Diese Frage, welche in der III. Abhandlung dieser Reihe noch nicht genügend geklärt wurde, wird in einer folgenden Abhandlung dieser Reihe ausführlich untersucht werden[1]).

St. v. Náray-Szabó[2]) hat angegeben, dass beim Erhitzen von Stärke mit Wasser keine prinzipiellen Veränderungen im Röntgenspektrum auftreten sollen; dasselbe soll bloss immer unschärfer werden. Wie wir in der vorliegenden Abhandlung zeigen werden, ist diese Angabe unrichtig; sie beschreibt bloss eine bei gewissen Stärkearten bei bestimmten Temperaturen auftretende Veränderung und übersieht das Wesentliche, das Auftreten eines ganz anderen Spektrums.

2. Weizenstärke und andere Gramineenstärke (*A*-Spektrum), mit viel Wasser erhitzt.

Es wurden an einem Muster Weizenstärke des Handels die folgenden Versuchsergebnisse erhalten, deren Röntgenergebnisse in Fig. 1 bis 5 schematisch dargestellt worden sind (Intensität der Interferenzlinien durch Breite der Linien schematisiert).

Es bilden sich Mischdiagramme, welche man sich entstanden denken kann durch Superposition eines *A*-Spektrums und eines *V*-Spektrums in verschiedener relativer

---

[1]) XV. Abhandlung dieser Reihe. [2]) St. v. Náray-Szabó, Lieb. Ann. 465, 299. 1928; besonders S. 303: „Die Quellung der Stärke beeinflusst das Diagramm nur insofern, als es mit fortschreitender Wasseraufnahme immer verschwommener wird . . . verbreitern sie sich mehr und mehr.“ Mit „Quellung“ meint dieser Autor offenbar die Quellung bei der Verkleisterung. Bei Quellung in kaltem Wasser wird das Diagramm nicht unscharf.

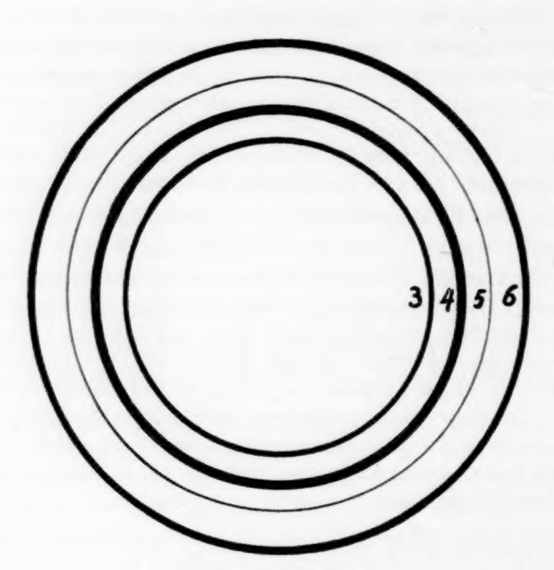


Fig. 1. *A*-Spektrum.

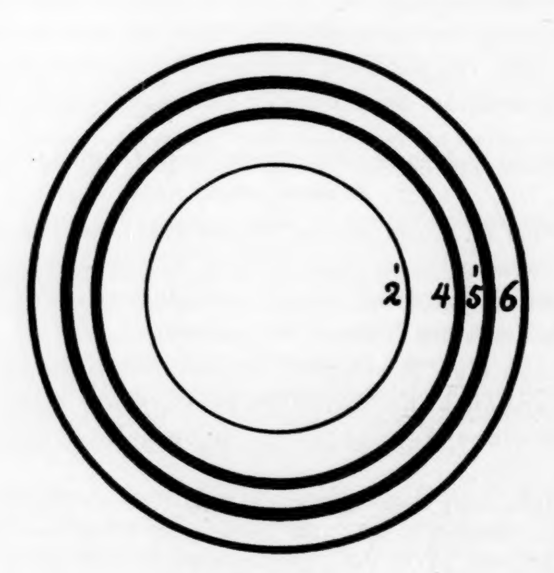


Fig. 2. 56°, 5' = 4.
(Intensität der Linien durch Breite schematisiert.)

Intensität[1]). Ein auffälliger Umstand dabei ist, dass die 5'-Interferenz des *V*-Spektrums und die 5-Interferenz des *A*-Spektrums innerhalb der Versuchsfehler die gleiche Lage haben. Das erste Auftreten eines *V*-Spektrums neben dem *A*-Spektrum zeigt sich daher als scheinbare Verstärkung des 5-Ringes im *A*-Spektrum[1]). Diese Mischdiagramme können bei Weizenstärke fast ebenso scharf sein wie die bei

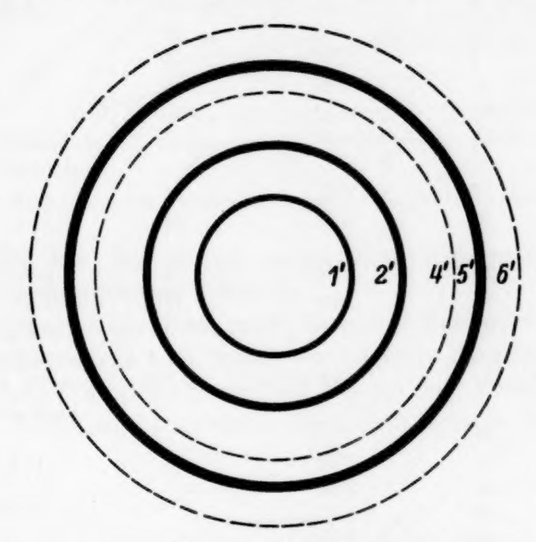


Fig. 3. *V*-Spektrum.

den reinen Diagrammen; zuweilen aber sind sie etwas unschärfer, abhängig von scheinbaren Kleinigkeiten bei der Entwässerung mit Alkohol.

Wodurch diese Superposition veranlasst wird, sieht man aus der vierten vertikalen Spalte der Tabelle 1: im Verkleisterungsintervall bleiben um so weniger Stärkekörner unverkleistert (Doppelbrechung erhalten, Färbbarkeit in Kongorot nicht aufgetreten), je höher die Temperatur gewesen ist; diese Stärkekörner geben ein *A*-Spektrum. Die, welche weitgehend verändert sind, geben nach der Entwässerung mit Alkohol ein *V*-Spektrum. Die Superposition dieser beider Bilder gibt die in Fig. 1 bis 3 schematisierten Röntgenbilder.

---

[1]) Vgl. die ähnliche Sachlage in der IV. Abhandlung [Z. physikal. Ch. (A) **150**, 81. 1930] bei der Verkleisterung von Weizenstärke in *NaOH*-Lösungen verschiedener Konzentration.

Tabelle 1. **Verkleisterung der Weizenstärke als Grenzprozess.**

Temperatur in Grad	Dekantatvolum von 5 g Stärke (nach 24 stündigem Dekantieren)	Prozent lösliche Stärke	Prozent doppelbrechender und färbbarer Körner	Röntgenspektrum
18	8	—	etwa 99	*A*-Spektrum
50	8	—	„ 80	„
51	9	0·45	„ 75	„
52	9	0·33	„ 60	„
53	13	0·52	„ 55	„
54	14	0·38	„ 45	*A*-Spektrum, 5-Ring etwas intensiver geworden
55	17	0·73	„ 35	*A*- + *V*-, 5 < 4
56	20	0·98	„ 25	*A*- + *V*-, 5 = 4 2′ gut sichtbar
57	23	1·05	„ 15	*A*- + *V*-, 5 > 4
58	27	1·25	„ $8^7/_2$	*A*- + *V*-, 5, viel > 4
59	30	1·70	„ 5	*A*- + *V*-, *V*-Spektrum vorherrschend
60	32	1·60	„ $1^1/_2$	*A*- + *V*-, 4- und 6-Ring noch eben sichtbar
61	35	—	—	—
63	37	2·10	„ 0	*V*-Spektrum
65	42	2·95	—	„
67	46	3·40	—	„
70	51	4·00	—	„

In Wirklichkeit ist die Sachlage noch etwas komplizierter, indem bei jeder Temperatur im Intervall (bei $1^1/_2$- bis 2stündigem Erhitzen) nicht alle verkleisterten Körner gleich stark verkleistert sind. Die Grösse der Kernhöhle ist von eben sichtbar (erster Grad der Verkleisterung) bis blasenförmig (zweiter Grad der Verkleisterung), mit allen Zwischenstufen. **Es verkleistert daher jedes Stärkekorn in einem (für dasselbe charakteristischen) Temperaturintervall, und nicht bei einer bestimmten Temperatur ganz.**

Fig. 4 bringt vergleichend den quantitativen Verlauf der verschiedenen Änderungen bei der Verkleisterung der Weizenstärke als Funktion der Temperatur. Ein solches — bei annähernden Endzuständen aufgenommenes — Diagramm ist charakteristisch für den Verkleisterungstypus einer nativen Stärkeart. Wir schlagen vor, dasselbe das **Diagramm des Verkleisterungsintervalls** dieser Stärkeart zu nennen. Die relativen Intensitäten der Röntgenspektra sind

mit dem Auge geschätzt. Photometrieren gelingt bei diesen Diagrammen nicht gut wegen des Übereinanderfallens der Schwärzungskurven der einzelnen (naheliegenden) Interferenzen.

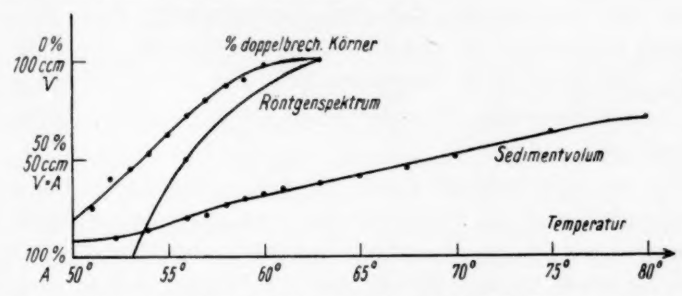


Fig. 4. Diagramm des Verkleisterungsintervalls bei Weizenstärke.

Bei selbst aus den Samen dargestellter Weizenstärke wurden ähnliche Versuchsergebnisse erhalten.

Anschliessend führen wir noch kurz die Ergebnisse mit Maisstärke (mit *A*-Spektrum) an, wobei das folgende Diagramm des Verkleisterungsintervalls (Fig. 5) erhalten worden ist. Dasselbe ist demjenigen der Weizenstärke ähnlich. Besonders betonen möchten wir,

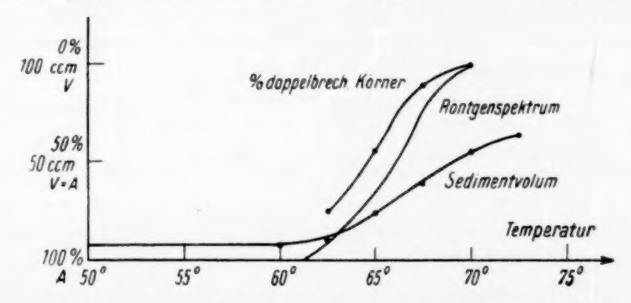


Fig. 5. Diagramm des Verkleisterungsintervalls bei Maisstärke.

dass ähnlich wie bei Weizenstärke das Dekantatvolumen im Temperaturintervall, in welchem das Röntgenspektrum sich ändert, relativ nur wenig ansteigt, unter Andeutung eines flachen Stückes in der Kurve, die erst nachher steil in die Höhe geht; in diesem Stadium, das der eine von uns den ersten Grad der Verkleisterung genannt hat[1]),

[1]) J. R. Katz, Versl. Akad. Wet. Amsterdam **23**, 1150. 1915. Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes usw. Diss., Amsterdam 1917. III. Abhandlung dieser Reihe, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 67. 1930. X. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 346. 1932.

ist das Dekantat weiss und undurchsichtig. Erst bei Temperaturen, bei denen das Spektrum der nativen Stärke ganz verschwunden ist, zeigen Weizen- und Maisstärke ein starkes und schnelles Ansteigen der Kurve für das Dekantatvolumen; erst bei relativ grösseren Quellungen ist das Dekantat kleisterartig und halb durchsichtig. Wir haben jetzt denjenigen Grad der Verkleisterung erreicht, welcher von dem einen von uns der zweite Grad der Verkleisterung genannt worden ist[1]).

Wie wir in Abschnitt 3 und 4 sehen werden, fehlt ein deutlich ausgesprochener erster Grad der Verkleisterung bei Kartoffel- und bei Maranthastärke; die Kurve der Dekantatvolumen steigt dort gleich schnell an (ohne flachem Stück) und die Stärke zeigt in diesem Teil der Kurve kein *V*-Spektrum, sondern ein etwas verändertes *B*- bzw. *C*-Spektrum.

3. Kartoffelstärke (*B*-Spektrum), mit viel Wasser erhitzt.

Mit der gleichen Versuchstechnik wurde Kartoffelstärke untersucht. Unsere ersten, ausführlichen Versuche haben wir mit einem

Tabelle 2.
Verkleisterung der Kartoffelstärke als Grenzprozess.

Temperatur in Grad	Dekantatvolum von 5 g (nach 24stündigem Dekantieren) in cm³	Prozent lösliche Stärke	Prozent doppelbrechender und färbbarer Körner	Röntgenspektrum
18	7	—	etwa 100	*B*-Spektrum
55	7	0·25	—	"
56	9	—	—	"
57	11	—	" 90	"
58	20	0·25	" 65	"
59	48	1·2	" 50	*B*-Spektrum, etwas unschärfer
60	65	1·8	" 25	*B*- + *V*-, 5 > 6a; unscharf
61	100	—	" 15	*B*- + *V*-, 4 etwas > 5, unscharf
62	150	—	" 8	*B*-, *V*-, 4 etwas < 5, unscharf
63	210	—	" 4	fast reines *V*-, (4' verstärkt) etwas unscharf
64	nicht abzulesen	—	" 0	reines *V*-Spektrum

[1]) Siehe Anmerkung 1, S. 33.

Muster Kartoffelstärke des Handels ausgeführt. Bei demselben wurden die folgenden Resultate erhalten, welche in Tabelle 2 zusammengestellt worden sind. Später haben wir an selbst hergestellter Kartoffelstärke ähnliche Versuchsergebnisse erhalten.

In Fig. 6 werden diese Zahlen zum Diagramm des Verkleisterungsintervalls vereinigt. Auch hier fängt der Verlust der Doppelbrechung bei niedrigerer Temperatur an als die Änderung des Dekantatvolumens, der Menge löslicher Stärke und des Röntgenspektrums. Auffällig ist wiederum, dass bis zu einer gewissen Temperatur (hier 55° bzw. 58°) Erhitzen mit Wasser keine Änderung in den genannten Eigenschaften erzeugt. Es fehlt ein erster Grad der Verkleisterung im Diagramm

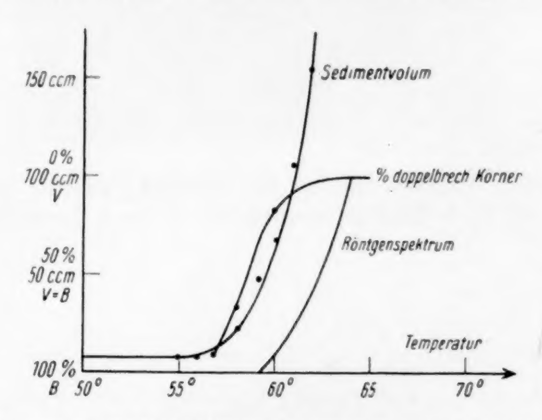


Fig. 6. Diagramm des Verkleisterungsintervalls bei Kartoffelstärke.

des Verkleisterungsintervalls. Die erhaltenen Röntgendiagramme sind Mischspektra von *B*- und *V*-Spektrum. Im Verkleisterungsdiagramm wird das *B*-Spektrum charakteristisch unscharf (siehe Fig. 7); in welchem Grade es verschwommen aussieht, hängt stark von Kleinigkeiten in der Herstellung bzw. Entwässerung des verkleisterten Präparates ab. Fig. 8 bringt zum Vergleich das Röntgendiagramm der nicht verkleisterten Kartoffelstärke.

4. Erhitzen von Maranthastärke (*C*-Spektrum) mit viel Wasser.

Mit der gleichen Versuchstechnik wurden bei einem Muster Maranthastärke des Handels die folgenden Messungen ausgeführt, welche in Tabelle 3 und in Fig. 9 dargestellt worden sind. Das Röntgenspektrum der nativen Stärke war ein typisches *C*-Spektrum, mit

3*

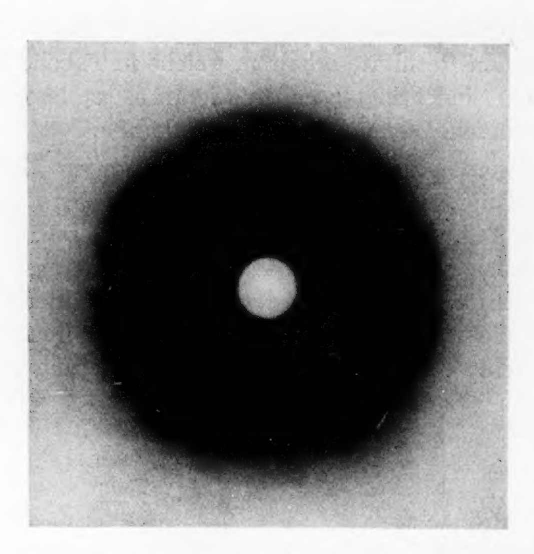


Fig. 7. Durch Verkleisterung (bei 61°) unscharf gewordenes *B*-Spektrum der Kartoffelstärke (in alkoholentwässertem Zustande).

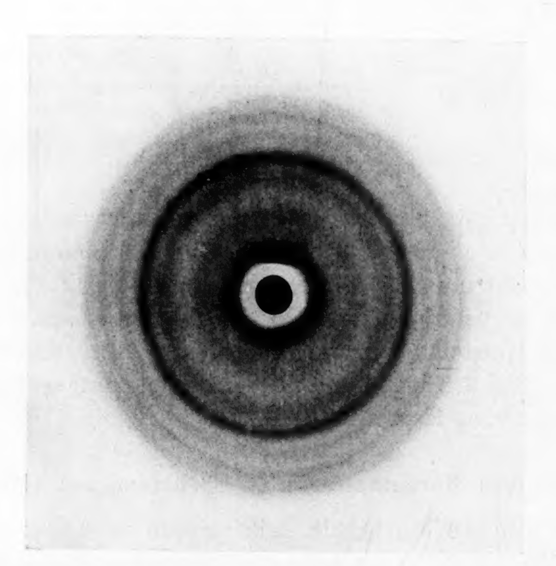


Fig. 8. *B*-Spektrum der nicht verkleisterten Kartoffelstärke. (Scharfes Kristalldiagramm.)

mittelstarkem 1-Ring[1]). Die im Verkleisterungsintervall auftretenden Mischspektra verlaufen als Funktion der Temperatur ähnlich wie bei Weizenstärke, nur mit dem Unterschied, dass hier ein Mischdiagramm von *C*- und *V*-Spektrum vorliegt (statt von *A*- und *V*-Spektrum).

Tabelle 3.

Verkleisterung der Maranthastärke als Grenzprozess.

Temperatur in Grad	Dekantatvolum von 5 g (nach 24stündigem Dekantieren) in cm³	Prozent doppelbrechender und färbbarer Körner	Röntgenspektrum
18	7	etwa 100	*C*-Spektrum
68	9	„ 90	„
70	19	„ 55	*C*- + *V*-, 5-Ring etwas verstärkt; ein wenig unschärfer
71	35	„ 35	*C*- + *V*-, 5-Ring etwas mehr verstärkt; noch etwas unschärfer
72	78	„ 15	*C*- + *V*-, 4 > 5 > 6; unscharf, aber viel weniger unscharf als bei Kartoffelstärke
73	—	—	*C*- + *V*-, 5 > 4; etwas weniger unscharf
74	117	„ 0	*C*- + *V*-; fast reines *V*-Spektrum
75	154	„ 0	reines *V*-Spektrum

Fig. 9 bringt das Diagramm des Verkleisterungsintervalls bei Maranthastärke.

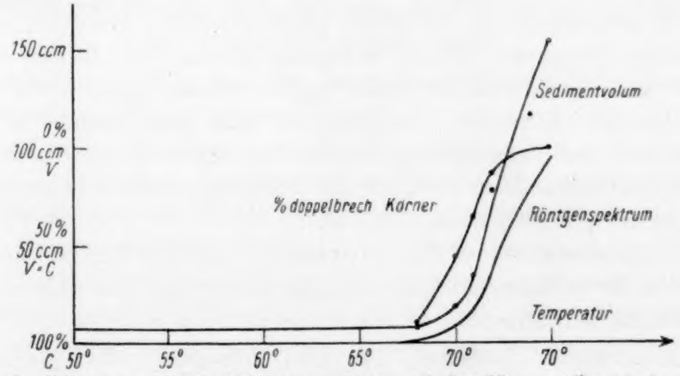


Fig. 9. Diagramm des Verkleisterungsintervalls bei Maranthastärke.

[1]) D. h. der 1-Ring hatte ungefähr die halbe Intensität (in bezug auf den 4-Ring) wie bei einem *B*-Spektrum (z. B. Kartoffelstärke).

Wiederum gibt es eine gewisse Temperatur (etwa 66°), bis zu welcher man die Stärke mit Wasser erhitzen kann, ohne dass Änderungen im Dekantatvolumen und in der Menge löslicher Stärke nachweisbar sind; bei etwas höherer Temperatur werden erst die Änderungen im Röntgenspektrum nachweisbar. Schon unterhalb dieser Temperaturen haben zahlreiche Stärkekörner ihre Anisotropie verloren und sind färbbar geworden in 1%iger Kongorotlösung. Es fehlt bei Maranthastärke ein erster Grad der Verkleisterung.

5. Übereinstimmung und Unterschiede bei der Verkleisterung der einzelnen Arten nativer Stärke.

Übereinstimmend haben wir bei der Verkleisterung mit viel Wasser bei den vorher beschriebenen Arten nativer Stärke die folgenden Erscheinungen festgestellt:

a) Es verkleistern bei gegebener Temperatur — als annähernder Endzustand untersucht — um so mehr Stärkekörner, je höher die Temperatur (siehe Fig. 4, 5, 6 und 9).

b) Die Körner, welche voll verkleistert sind, haben ihr ursprüngliches Röntgenspektrum verloren; entwässert untersucht, weisen sie ein *V*-Spektrum auf. Im Diagramm des Verkleisterungsintervalls superponieren sich das alte und das neue Spektrum zu Mischdiagrammen.

c) Nach Dekantatvolumen und Menge löslicher Stärke beurteilt gibt es — auch bei Untersuchung als Grenzprozess — eine Temperaturgrenze, unterhalb welcher keine Verkleisterung nachweisbar ist. Nach dem Röntgenspektrum beurteilt, findet man eine ähnliche, um etwa 2° höhere Temperaturgrenze; es ist anscheinend im Falle des Röntgenspektrums eine intensivere Änderung der Stärke nötig, bevor dieselbe sich bemerklich macht. Auffällig ist, dass der Verlust von Anisotropie und das Auftreten von Färbbarkeit schon bei niedrigeren Temperaturen nachweisbar sind, als die Änderungen im Dekantatvolumen und in der Menge löslicher Stärke.

d) Symbat mit dem Verlust des ursprünglichen Röntgenspektrums nehmen ihr Dekantatvolumen und die Menge löslicher Stärke, welche die Stärke enthält, zu.

Andererseits bestehen die drei folgenden charakteristischen Unterschiede zwischen den einzelnen Stärkearten:

a) Das Verkleisterungsintervall liegt bei stark verschieden hoher Temperatur, am niedrigsten bei Weizenstärke (54° bis 61°); dann

folgt Kartoffelstärke (59° bis 64°), während Maranthastärke am höchsten liegt (70° bis 75°). Diese Zahlen nehmen das Röntgenspektrum als Kriterium der Verkleisterung. Ähnlich verschieden sind auch die Temperaturgrenzen, unterhalb welcher nach dem Dekantatvolumen und nach der Menge löslicher Stärke beurteilt, keine Verkleisterung nachweisbar ist (etwa 2° niedriger).

b) Der Verlauf des Diagramms des Verkleisterungsintervalls ergibt bei Gramineenstärkearten ein als ersten Grad der Verkleisterung zu unterscheidendes Zwischenstadium; erst nachdem das Dekantatvolumen als Funktion der Temperatur einen nur schwach steigenden Kurventeil durchlaufen hat (mit *V*-Spektrum), fängt die Stärke an, sich in eigentlichen Kleister umzuwandeln (zweiter Grad der Verkleisterung). Bei Kartoffel- und Maranthastärke dagegen fehlt ein deutlicher erster Grad der Verkleisterung; die Kurve des Dekantatvolumens geht gleich in die Höhe und zeigt in dem entsprechenden Kurventeil kein *V*-Spektrum, sondern ein noch wenig verändertes Spektrum der nativen Stärkeart.

c) Ein Unscharfwerden (Verschwommenwerden) des Röntgendiagramms im Verkleisterungsdiagramm wird bei Weizenstärke nicht oder nur schwach gefunden, während dieses Unscharfwerden bei Kartoffelstärke regelmässig gefunden wird (Fig. 7) (sehr verschieden stark, abhängig von Kleinigkeiten bei der Behandlung der Präparate). Maranthastärke steht in dieser Hinsicht zwischen Gramineenstärke und Kartoffelstärke[1]).

6. Was kann man über den Zusammenhang der einzelnen Veränderungen bei der Verkleisterung sagen?

Wir können uns daher den Zusammenhang der Tatsachen wie folgt vorstellen: Die einzelnen Stärkekörner sind verschieden resistent gegen Erhitzen mit Wasser. Fig. 4, 5, 6 und 9 zeigen, wie viele Körner gegen Erhitzen auf bestimmte Temperatur resistent sind. Was resistent ist, behält das unveränderte Spektrum der nativen Stärke; was verkleistert, bekommt ein anderes Röntgenspektrum (im alkoholentwässerten Zustande ein *V*-Spektrum). Untersucht man als Endzustand (nach $1^1/_2$ Stunden), so findet man nur wenige Stärkekörner, welche nur in einem Teil des Kornes ihre Anisotropie erhalten, im anderen Teil des Kornes dieselbe verloren haben. Man kann in

[1]) Worauf dieser verschwommene Aspekt des Diagramms beruht, wird in einer folgenden Abhandlung dieser Reihe studiert werden.

erster Annäherung sagen, dass ein Stärkekorn bei der angewandten Temperatur entweder unverändert geblieben ist, oder dass es ganz seine Anisotropie verloren hat und dabei in eine Substanz mit anderem Röntgenspektrum übergegangen ist[1]).

Jedes Korn, das verkleistert ist, liefert einen vergrösserten Beitrag zum Dekantatvolumen, wobei einerseits die echte (vergrösserte) Quellung des Kornes, andererseits die Blasenbildung das Dekantatvolumen vergrössert. Jedes Korn, das verkleistert ist, gibt dem Wasser mehr lösliche Stärke ab. Wir verstehen daher, dass die in der zweiten und dritten Spalte der Tabellen angegebenen Zahlen für das Dekantatvolumen und für die Menge löslicher Stärke um so höher ausfallen, je grösser der Prozentsatz Stärkekörner, welche ihre Anisotropie verloren haben.

Wahrscheinlich aber liegen die Zusammenhänge doch noch etwas komplizierter. Denn wenn 20 % der Körner ihre Anisotropie verloren haben, sind (bei Weizenstärke) Dekantatvolumen, Röntgenspektrum und Menge löslicher Stärke noch nicht merklich verändert. Wir müssen daher wahrscheinlich noch ein Vorstadium der Verkleisterung annehmen, bei welchem das Stärkekorn seine Anisotropie verloren hat und färbbar geworden ist, wo aber Quellung, Röntgenspektrum und Menge löslicher Stärke noch wenig bzw. nicht verändert sind. Es könnte dieses Vorstadium der Verkleisterung übereinstimmen mit dem von H. Huss[2]) mikroskopisch beobachteten Vorstadium der Verkleisterung: nur kleine, diffuse Quellung (einige Prozente) des Kornes bei Verlust von Anisotropie und während das Korn bei kurzer Einwirkung von 1 % von Kongorotlösung schon färbbar geworden ist; von einer Kernhöhle ist in diesem Stadium der Verkleisterung noch nichts zu sehen. Wir haben dann keinen Grund, hier eine wirkliche Dissoziation in der Symbasie anzunehmen.

Die oben beschriebenen Versuche legen also die Auffassung nahe, dass meistens die einzelnen Änderungen bei der Verkleisterung weitgehend symbat gehen. Aber Vorsicht bei der Verallgemeinerung dieser Schlussfolgerung ist geboten.

Denn es ist uns schon gelungen, eine durchaus charakteristische Abweichung von diesem Symbatgehen nachzuweisen — wenn auch bei einer anderen Form der Verkleisterung —, welche wir zum Schluss

[1]) In einer folgenden Abhandlung dieser Reihe (XVI.) wird genau untersucht werden, inwieweit kleine Abweichungen in der Symbasie bei diesen beiden Änderungen bestehen. [2]) H. Huss, loc. cit.

noch kurz beschreiben werden. Wenn man Kartoffelstärke mit Wasser zwischen zwei Glasplatten bei Zimmertemperatur reibt — unter genügendem Druck —, so quellen einige Körner stark und weisen anscheinend eine typische Verkleisterung auf[1]). Dagegen ändert sich das Röntgenspektrum unter Umständen nicht[2]); bei den anderen, noch nicht stark verquollenen Körnern findet man eine typische Dissoziation: sie färben sich mit 1% Kongorot, während ihr Doppelbrechungskreuz erhalten geblieben ist[3]).

Nachdem wir diese erste unzweifelhafte Dissoziation der einzelnen Veränderungen des Stärkekornes bei der Verkleisterung festgestellt haben, stellt sich für unsere folgenden Untersuchungen über Verkleisterung die Aufgabe, durch systematische Versuche festzustellen, inwieweit es gelingt, weitere Abweichungen im Symbatgehen der einzelnen Veränderungen bei der Verkleisterung festzustellen. Denn solche Dissoziationen müssen von ausschlaggebender Bedeutung für die Theorie der Verkleisterung sein. Sie legen die Auffassung nahe, dass ganz allgemein die Verkleisterung nicht ein einheitlicher Prozess ist, sondern eine komplizierte Erscheinung, bei deren Zustandekommen mehrere Teilprozesse ineinander greifen[4]).

Anhang.
Was lässt sich schon zur Erklärung der Unterschiede in der Verkleisterung der einzelnen Stärkearten sagen?

Über die Erklärung der Unterschiede in der Verkleisterung der einzelnen Arten nativer Stärke lässt sich noch nicht viel Sicheres aussagen; aber folgendes mag bemerkt werden als Grundlage einer späteren Erklärung.

a) Der Unterschied in der Höhe der Verkleisterungstemperatur hat schon Arthur Meyer im Jahre 1895 einem verschiedenen mechanischen Bau der Stärkekörner zugeschrieben[5]). In unserer Formulierung[6]) würde das heissen, dass

---

[1]) H. Huss, loc. cit. [2]) Es mag kurz darauf hingewiesen werden, dass diese Ergebnisse nur für das nasse Zerreiben der Stärkekörner gelten; beim trockenen Zerreiben bekommt man andere Ergebnisse als beim nassen (wie in einer folgenden Abhandlung dieser Reihe ausführlich beschrieben werden wird). [3]) In einer folgenden Abhandlung der Reihe werden diese interessanten Tatsachen näher beschrieben und analysiert werden. [4]) Bemerkt mag hier werden, dass der erstgenannte von uns in seiner 1917 erschienenen Monographie über Brot und Stärke (Onderzoekingen over het Oudbakken worden van het Brood, Haag, v. Langenhuysen) zu dem Schluss gekommen ist, dass die damals studierten Änderungen bei der Verkleisterung und bei ihrer Reversion meistens eng symbat gehen, dass aber gelegentlich deutliche Abweichungen von der Symbasie nachweisbar sind (Teil II, 138—142). [5]) Arthur Meyer, Die Stärkekörner. G. Fischer, Jena 1895. S. 134—136. [6]) Siehe III. Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 67. 1930.

die gewachsene Struktur die Höhe dieser Temperatur bedingt (bzw. mitbedingt). Daneben aber kommt ein chemischer Unterschied, wie z. B. ein verschieden hoher Polymerisationsgrad der Stärkesubstanz oder ein verschiedener Prozentsatz von Amylo- und Erythrosubstanzen, als Grundlage einer Erklärung in Betracht; oder ein kolloidchemischer Unterschied (z. B. verschiedene Grösse der Micelle).

b) Die beiden anderen Unterschiede — Verlauf des Diagramms des Verkleisterungsintervalls und Unterschied im Unscharfwerden des Röntgenbildes — könnten mit den sehr verschiedenen elektrochemischen Eigenschaften in Beziehung zu bringen sein, welche SAMEC und Mitarbeiter bei den Amylopectinen dieser nativen Stärkearten festgestellt haben, oder auch wiederum mit einem Unterschied im Stärkepolysaccharid. Bei der Gramineenstärke ist die an der Stärke gebundene Phosphorsäure wahrscheinlich mit einem Eiweisskörper (Vitellin) abgesättigt, wodurch diese Stärke und ihr Amylopectin annähernd elektrisch neutrale Substanzen sind. Bei Kartoffel- und Maranthastärke und ihrem Amylopectin ist die an der Stärke veresterte Phosphorsäure mit anorganischen Kationen abgesättigt; werden diese entfernt, so liegen stark saure Substanzen vor. Nach WO. PAULI, H. G. BUNGENBERG DE JONG u. a. wird die Hydrophilie einer Micelle weitgehend durch die an ihrer Oberfläche liegenden ionogenen Punkte bestimmt. Die von der Hydrophilie der Micelle engstens abhängende Quellung muss daher anders verlaufen, wenn die an der Stärke veresterten Phosphorsäuregruppen stark ionisiert sind, oder wenn sie nicht ionisiert sind. Aber genau lässt sich aus dieser Hypothese der verschiedene Verlauf des Dekantatvolumens mit der Temperatur noch nicht ableiten[1]).

Als zweite Möglichkeit der Erklärung kommt ein Unterschied im Polysaccharid selbst in Betracht. Man könnte dann darauf hinweisen, dass nach Untersuchungen von M. SAMEC und Mitarbeitern im Stärkekorn zweierlei Substanzen nachweisbar sind, von denen die eine Gruppe (Amylokörper) mit starken Oberflächenkräften ausgestattet sind, die anderen (Erythrokörper) mit schwachen. Die ersten erweisen sich als stark hydratisiert, binden Jod stark, flocken trotzdem leicht aus und geben dabei voluminöse Koagula. Die anderen sind wenig hydratisiert, binden Jod schwach, flocken schwer aus und geben dabei wenig voluminöse, mehr pulverige Fällungen (soweit sie überhaupt zur Fällung kommen)[2]). Sofern diese in Lösung nachgewiesenen Stärkekomponenten auch im Stärkekorn mit den gleichen Eigenschaften präexistieren, müssten sie die Wasserbindung des quellenden Stärkekornes entscheidend beeinflussen. Erfahrungsgemäss enthält eine Lösung von Weizenstärke relativ weniger Erythrosubstanzen als eine Lösung von Kartoffel- oder Maranthastärke[3]).

---

[1]) Auf die Erklärung des Unscharfwerdens der Röntgenbilder im Verkleisterungsintervall können wir nicht erfolgreich eingehen, bis festgestellt worden ist, ob die Stärke im Kleister amorph oder kristallinisch ist (siehe unter Abschn. 1 dieser Abhandlung). [2]) M. SAMEC und M. BLINC, Kollch. Beih. **30**, 163. 1929. M. SAMEC, Kollch. Beih. **33**, 103. 1893. [3]) M. SAMEC, nach noch nicht veröffentlichten Beobachtungen, welche uns freundlichst mitgeteilt wurden.

Untersuchung des Systems $AlBr_3-SbBr_3$ in Benzol.[1])

Von

W. A. Plotnikow und I. A. Scheka.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 33.)

Eine konzentrierte Lösung von Aluminiumbromid und Antimontribromid in Benzol leitet den elektrischen Strom sehr gut. Bei Elektrolyse an der Kathode wird metallisches Antimon ausgeschieden. Kryoskopische Messungen zeigen, dass sich grössere Moleküle bei Zufügung von Antimontribromid zu einer Benzollösung von Aluminiumbromid bilden.

I. Einleitung, Materiale, Methodik.

Schon im Jahre 1911 haben W. A. Plotnikow und W. A. Isbekow beim Studium der elektrischen Leitfähigkeit von Bromiden verschiedener Metalle in der Schmelze von Aluminiumbromid für das System $Al_2Br_6 \cdot Sb_2Br_6$ eine ziemlich bedeutende Leitfähigkeit $\varkappa = 1767 \cdot 10^{-5}$ für 81% $SbBr_3$ gefunden[2]). Mittels thermischer Analyse hat Isbekow die Existenz eines Komplexes bewiesen[3]), welcher auf ein Molekül Aluminiumbromid ein Molekül Antimontribromid enthält. Die kryoskopischen Untersuchungen desselben Verfassers[4]) zeigten, dass Antimontribromid sich in geschmolzenem Aluminiumbromid in Form von Doppelmolekülen löst. Auf diese Weise ist die Formel des Komplexes $AlBr_3-SbBr_3$ festgestellt. Durch die elektrolytische Dissoziation dieses Komplexes wird die elektrische Leitfähigkeit des Systems $AlBr_3-SbBr_3$ in geschmolzenem Aluminiumbromid erklärt.

Das Ziel unserer Arbeit war die Untersuchung desselben Systems $AlBr_3-SbBr_3$ in Benzol.

Wahrscheinlich im Zusammenhang mit der geringen Dielektrizitätskonstante (2·26) des Benzols hielten viele Forscher lange Zeit das Benzol für unfähig, Lösungen mit bedeutender Leitfähigkeit zu bilden. Die negativen Resultate, die viele Verfasser erhielten, stimmten mit dieser Meinung überein.

---

[1]) Diese Abhandlung wird in verkürzter Form gedruckt. Ausführlichere Darstellung siehe im russischen Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **1933**. [2]) Z. anorg. Ch. **71**, 328. 1911. [3]) Z. anorg. Ch. **143**, 80. 1925. [4]) Z. anorg. Ch. **84**, 24. 1913.

Die merkbare elektrische Leitfähigkeit der Benzollösungen wurde von W. A. Plotnikow[1]) beim Studium der Dimethylpyronate der Trichloressigsäure entdeckt, deren 43 % ige Lösungen $\varkappa = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ ergeben; der Komplex von Gustavson ($AlBr_3 \cdot 3\,C_6H_6$ mit Beimengung von HBr) hat eine spezifische Leitfähigkeit[2]) $\varkappa = 0{\cdot}01$. $AlBr_3 \cdot H_2S$ in Benzol[3]) zeigt eine bedeutende elektrische Leitfähigkeit von $\varkappa = 3{\cdot}54 \cdot 10^{-4}$ für 53 % ige Lösungen. Noch besser leitet $AlBr_3 - KBr$ in Benzol[4]): $\varkappa = 6 \cdot 10^{-3}$. Die Versuche von Walden[5]) mit den Lösungen von $N(C_5H_{11})_4J$ und $N(C_5H_{11})_3HCNS$ und später[6]) mit $AgClO_4$ in Benzol stellten bedeutende Leitfähigkeit fest: für die erste Lösung $\mu = 0{\cdot}37$ bei $\varphi = 1250$ cm³, für die zweite $\mu = 0{\cdot}384$ bei $\varphi = 1000$ cm³.

Für unsere Arbeit wurden alle Präparate sorgfältig getrocknet und gereinigt, wie in den früheren Arbeiten unseres Laboratoriums beschrieben[7]), ebenso wurden die Apparate zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren[8]) sorgfältig getrocknet.

II. Die elektrische Leitfähigkeit.

Die Lösung von $AlBr_3 - SbBr_3$ in Benzol ist strohgelb, beim Stehen wird sie allmählich dunkler, dann fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, ein Produkt der Verharzung. Die Messungen der Leitfähigkeit wurden nur in durchsichtigen strohgelben Lösungen bei konstanter Temperatur von $18 \pm 0{\cdot}05°$ vorgenommen.

In der Tabelle 1 sind die Resultate der Messungen der spezifischen Leitfähigkeit zusammengefasst, die mit konstantem Verhältnis von Aluminiumbromid und Benzol, gleich 0·375 bis 0·376 im Grammol, vorgenommen wurden; einer derartigen Lösung von Aluminiumbromid in Benzol wurden verschieden grosse Mengen von Antimontribromid beigefügt.

Wir haben bereits erwähnt, dass die Benzollösung von $AlBr_3 - SbBr_3$ nicht stabil ist und rasch verharzt. Es wurden deshalb in ein und derselben Lösung nur eine oder zwei Messungen vorgenommen.

In Tabelle 1 sind Angaben zusammengefasst, welche die Resultate der Messungen von 17 einzelnen Serien darstellen.

---

1) W. A. Plotnikow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1794. 1906. 2) W. W. Njeminsky und W. A. Plotnikow, Z. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 391. 1908. 3) Sophie Jakubson, Z. physikal. Ch. **118**, 31. 1925. 4) Plotnikow und Jakubson, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 251. 1928. 5) Walden, Bl. Acad. Wiss. Petrograd **16**, 922 bis 926. 1913. 6) Z. physikal. Ch. (A) **147**, 1. 1930. 7) Z. physikal. Ch. (A) **147**, 227. 1930. 8) Siehe frühere Mitteilungen, z. B.: Z. physikal. Ch. **48**, 220. 1904.

Tabelle 1.

0·375 bis 0·376 Mol Aluminiumbromid auf 1 Mol Benzol.

$\frac{\text{Mol } SbBr_3}{\text{Mol } AlBr_3}$	$\varkappa \cdot 10^4$	$\frac{\text{Mol } SbBr_3}{\text{Mol } AlBr_3}$	$\varkappa \cdot 10^4$	$\frac{\text{Mol } SbBr_3}{\text{Mol } AlBr_3}$	$\varkappa \cdot 10^4$
0·051	0·012	0·283	8·31	0·652	12·30
0·071	0·08	0·293	9·40	0·681	12·12
0·107	0·29	0·353	9·83	0·716	11·62
0·115	0·56	0·417	11·90	0·806	10·95
0·129	0·94	0·517	12·82	0·854	10·52
0·142	1·22	0·575	12·52	0·952	9·70
0·220	4·46	0·588	12·42	0·999	9·49

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration des Antimontribromids, wobei sich das jeweilige Verhältnis des Antimontribromids zum Aluminiumbromid, das an der Abszissenachse angemerkt ist, von 0 bis 1 Mol $SbBr_3$ auf 1 Mol $AlBr_3$ verändert. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, steigt die spezifische Leitfähigkeit anfangs mit der Erhöhung der Konzentration des Antimontribromids, erreicht ein Maximum von $\varkappa = 12{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ und fällt dann ab.

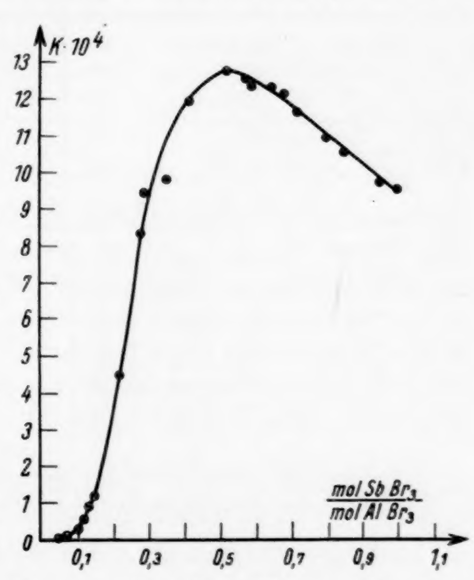


Fig. 1. Leitfähigkeit des Systems $AlBr_3$—$SbBr_3$ in Benzol.

Den Anstieg der Leitfähigkeit bei Erhöhung der Konzentration des Antimontribromids kann man durch die Bildung einer komplexen Verbindung von Antimontribromid mit Aluminiumbromid und Benzol und durch die elektrolytische Dissoziation dieses Komplexes erklären. Die maximale Leitfähigkeit liegt beim Verhältnis $\frac{\text{Mol } SbBr_3}{\text{Mol } AlBr_3} = 0{\cdot}51$, d. h. bei der komplexen Verbindung $Al_2Br_6SbBr_3$, obwohl die thermische Analyse des Systems $AlBr_3$—$SbBr_3$, mit der sich W. A. Isbekow befasst hat, keine Angaben über eine solche Verbindung liefert. Man kann aber trotz alledem annehmen, dass sich bei Anwesenheit von Benzol eine komplexe Verbindung

$Al_2Br_6 \cdot SbBr_3 \cdot nC_6H_6$ bildet, die leicht in Ionen dissoziiert. Die Verringerung der Leitfähigkeit kann man durch die Erhöhung der inneren Reibung der Lösung erklären, da dieselbe stark konzentriert ist (der Gehalt an Bromiden erreicht 40% Aluminiumbromid und 29·8% Antimontribromid). Den Abfall der Leitfähigkeit kann man auch durch die Zersetzung des ternären Komplexes erklären, der eine maximale Stabilität bei einem bestimmten Verhältnis von $AlBr_3$ $-SbBr_3$ und Benzol besitzt.

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeit von $SbBr_3-AlBr_3$ in Benzol beim Verhältnis $\frac{\text{Mol } SbBr_3}{\text{Mol } AlBr_3} = 0{\cdot}51$.

	Prozent $SbBr_3-AlBr_3$	$\varkappa \cdot 10^4$		Prozent $SbBr_3-AlBr_3$	$\varkappa \cdot 10^4$
1	68·5	12·80	6	45·7	1·92
2	62·3	10·12	7	42·0	0·99
3	57·1	7·27	8	37·8	0·43
4	54·1	5·16	9	34·9	0·21
5	48·9	3·01			

Tabelle 3. Spezifische und molekulare elektrische Leitfähigkeit des Komplexes $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ in Benzol.

	Prozent $SbBr_3 \cdot AlBr_3$	$\varkappa \cdot 10^4$	φ	μ		Prozent $SbBr_3 \cdot AlBr_3$	$\varkappa \cdot 10^4$	φ	μ
1	75·4	9·49	390	0·371	7	49·0	3·38	856	0·289
2	68·2	10·00	427	0·427	8	46·8	2·59	923	0·239
3	65·4	9·64	504	0·487	9	43·1	1·68	1050	0·176
4	61·7	8·58	568	0·487	10	39·6	1·09	1203	0·132
5	57·8	6·96	653	0·454	11	24·3	0·00082	2309	0·0018
6	53·5	5·18	750	0·388					

Die Fig. 2 und die Tabelle 3 zeigen, dass die molekulare elektrische Leitfähigkeit ein Maximum bei Verdünnung von $\varphi = 568$ cm³ bildet.

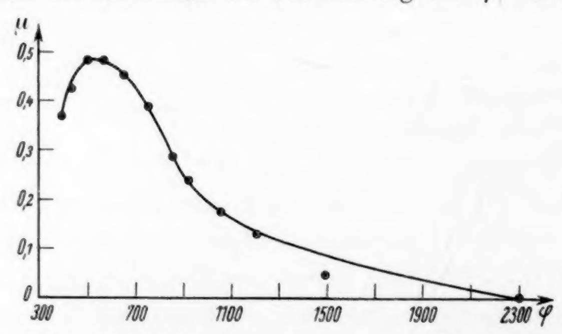


Fig. 2. Molekularleitfähigkeit des Komplexes $AlBr_3 \cdot SbBr_3$ in Benzol.

Beobachtungen bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur wurden in den Grenzen zwischen 18° und 55° für die Lösung, die 44·9% Aluminiumbromid und 20% Antimontribromid enthielt, angestellt; es wurde dabei gefunden, dass der Temperaturkoeffizient dauernd positiv bleibt.

III. Elektrolyse.

Bei der Elektrolyse des Systems $AlBr_3-SbBr_3$ in Benzol mit einer Kupferkathode und einer Antimonanode scheidet sich an der Kathode Antimon aus und es wird ein elektrolytisches Auflösen der Anode beobachtet; die Resultate der Gewichtsveränderung der Elektroden stimmen ungefähr mit dem FARADAYschen Gesetz überein.

Tabelle 4.

Gewichtszunahme des Silber-Coulometers	Gewichts-abnahme der Anode	Gewichts-zunahme der Kathode	Ausbeute an der Anode in Proz.	Ausbeute an der Kathode in Proz.
0·9186	0·3496	0·3400	101·2	98·4
	0·3756	0·3254	108·7	94·1

Die zur Elektrolyse verwendete Lösung enthielt 35% Aluminiumbromid und 16% Antimontribromid. Während der Elektrolyse blieb die Stromstärke im Laufe von 24 Stunden praktisch unverändert. Die metallische Antimonschicht, welche sich bei der Elektrolyse an der Kathode bildete, war ziemlich fest und hatte eine glänzende metallische Oberfläche; in der Luft wurde die Antimonschicht dunkler und mit der Zeit fiel das Antimon ab. Im Kathodenniederschlag wurde kein Aluminium entdeckt.

Bei Elektrolyse mit einer Platinanode wurde an der Anode Brom ausgeschieden, das mit Benzol reagierte, indem es dunkle Bromierungsprodukte bildete; an der Kathode wurde Antimon ausgeschieden. Die Stromstärke nahm mit der Zeit bedeutend ab.

IV. Die Zersetzungsspannung.

W. A. ISBEKOW[1]) hat die Zersetzungsspannung des Antimontribromids in geschmolzenem Aluminiumbromid gleich 0·90 Volt gefunden, FINKELSTEIN[2]) die Zersetzungsspannung des Antimontribromids in $C_6H_5NO_2 = 0{\cdot}53$ Volt und in $CH_3COOC_2H_5 = 0{\cdot}65$ Volt.

[1]) W. A. ISBEKOW, Z. physikal. Ch. **116**, 304. 1925. [2]) FINKELSTEIN, Z. physikal. Ch. **115**, 303. 1925.

Es ist möglich, dass im gegebenen Falle die Lösungsmittel auf die Zersetzungsspannung die Wirkung von Depolarisatoren ausüben.

Unsere Messungen haben gezeigt, dass die Zersetzungsspannung bei einer Konzentration von 1 Grammolekül von $AlBr_3SbBr_3$ auf 1 Liter Lösung gleich 1·20 Volt ist.

Die Zersetzungsspannung des Antimontribromids, welches aus der Bildungswärme desselben und aus den normalen Potentialen wässeriger Lösungen ermittelt wurde, entspricht ungefähr 0·89 Volt. Die bedeutende Grösse des Potentials zeugt von den weitgehenden Veränderungen, die in den Eigenschaften des Antimontribromids bei der Lösungsbildung stattfanden.

V. Kryoskopische Untersuchungen.

Es wurden kryoskopische Untersuchungen zur Feststellung des Zustandes der Aluminiumbromid- und Antimontribromidmoleküle in Benzol vorgenommen. Die Molekulargewichtsmessungen wurden auf

Tabelle 5.

	C_6H_6 in g	$AlBr_3$ in g	$SbBr_3$ in g	ΔT	M
1. Serie	10·2854	0·8098	0·3819	1·065	557·0
	10·2854	0·8098	0·6809	1·305	568·6
	10·2854	0·8093	0·9395	1·525	571·0
	10·2854	0·8098	1·0972	1·565	592·7
2. Serie	8·9162	0·5396	—	0·585	529·7
	8·9162	0·5396	0·3108	0·905	539·6
	8·9162	0·5396	0·6518	1·255	545·2

In Tabelle 5 wurde durch M das mittlere Molekulargewicht bezeichnet.

Tabelle 6. M theoretisch berechnet $SbBr_3 = 361·6$.

C_6H_6 in g	$SbBr_3$ in g	ΔT	M
8·6370	0·2082 2·41%	0·350	352
	0·3100 3·58%	0·515	356
	0·4034 4·67%	0·670	357
	0·5076 5·88%	0·835	360
	0·7082 6·69%	1·145	367
9·3750	0·8324 8·88%	1·225	372

In Tabelle 6 bezeichnet M das Molekulargewicht des Antimontribromids.

die übliche Weise mit allen Vorsichtsmassregeln zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren durchgeführt[1]).

Wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, befindet sich das Antimontribromid im Benzol in monomolekularen Zustand und das Aluminiumbromid hat doppelte Moleküle, worauf schon in unseren früheren Arbeiten[2]) hingewiesen wurde. Die beständige, obwohl geringe Erhöhung des Wertes M mit der Konzentration des $SbBr_3$ erlaubt jedoch anzunehmen, dass in konzentrierteren Lösungen auch das Antimontribromid doppelte Moleküle zu bilden beginnt[3]).

Die Resultate der kryoskopischen Messungen zeigen, dass durch Zusatz der leichteren Moleküle des Antimontribromids ($M = 361·6$) zu den polymerisierten Molekülen des Aluminiumbromids ($M = 529·7$) das mittlere Molekulargewicht nicht verringert wird, sondern sogar etwas steigt. Dies bedeutet, dass die Lösung des Antimontribromids in einer Benzollösung von Aluminiumbromid von der Bildung grösserer Moleküle begleitet wird; es verbindet sich z. B. ein Teil der einfachen Moleküle des $SbBr_3$ mit doppelten Molekülen $AlBr_3$ und Benzolmolekülen:

$$SbBr_3 + Al_2Br_6 + nC_6H_6 = AlBr_3Al_2Br_6 \cdot nC_6H_6.$$

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde für verhältnismässig kleine Konzentrationen, denen eine geringe elektrische Leitfähigkeit ($\varkappa = 10^{-7}$ bis 10^{-8}) entspricht, ausgeführt. Mit Erhöhung der Konzentration ist eine stärkere Assoziation zu erwarten, und Messungen der Leitfähigkeit zeigen, dass bei weiterer Erhöhung der Konzentration die elektrische Leitfähigkeit bedeutend steigt; z. B. bei Erhöhung der Konzentration von 24·3 bis auf 65·4 % steigt die Leitfähigkeit von $8·2 \cdot 10^{-8}$ bis zu $1 \cdot 10^{-3}$, d. h. beinahe um 10000mal. Man kann daraus schliessen, dass sich leicht ionisierende Komplexe ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen.

Auf diese Weise findet in den eben beschriebenen Lösungen sowohl Assoziation der Moleküle wie auch eine Verbindung der assoziierten Moleküle mit dem Lösungsmittel statt. Infolgedessen bildet sich ein komplexes Gleichgewicht, welches zu den anomalen Veränderungen der Leitfähigkeitswerte bei Änderung der Konzentration führt.

---

[1]) Siehe z. B.: W. FINKELSTEIN, Z. physikal. Ch. **105**, 10. 1923. [2]) W. A. PLOTNIKOW und JAKUBSON, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 31. 1925. [3]) Vgl. WALDEN, Molekulargrössen von Elektrolyten, S. 214.

Zusammenfassung.

1. Die Lösung des Aluminiumbromids und des Antimontribromid in Benzol leitet den elektrischen Strom; in konzentrierten Lösungen erreichen die Leitfähigkeitswerte die Grössenordnung 10^{-3}.

2. Die spezifische und die molekulare elektrische Leitfähigkeit besitzen ein Maximum.

3. Bei Elektrolyse mit einer Platinanode wird an der Kathode Antimon, an der Anode Brom ausgeschieden; letzteres tritt in sekundäre Reaktionen ein. Elektrolyse mit einer Antimonanode zeigte, dass das Antimon sich an der Kathode ungefähr nach dem FARADAYschen Gesetz ausscheidet.

4. Das Zersetzungspotential für die Lösung von 1 Grammolekül $AlBr_3SbBr_3$ in 1 Liter Lösung ist gleich 1·20 Volt.

5. Die kryoskopischen Messungen zeigen, dass bei der Lösung von Antimontribromid in einer Benzollösung von Aluminiumbromid sich grössere Moleküle bilden.

Wir halten es für eine angenehme Pflicht, Frau S. J. JAKUBSON für ihre tätige Hilfe unseren Dank auszudrücken.

Kiew, Allukrainische Akademie der Wissenschaften, Chemisches Institut.

Die Kinetik der Zersetzung der Trichloressigsäure.

II. Der Mechanismus der Zersetzung der Säure in Anilinlösungen.

Von

H. W. Patwardhan und A. N. Kappanna.

(Eingegangen am 2. 4. 33.)

Es wird die Zersetzung der Trichloressigsäure in reinem Anilin und in Anilin—Benzol- sowie Anilin—Toluol-Gemischen bei 60°, 70° und 80° C messend verfolgt; Benzol und Toluol dienen nur zur Erniedrigung der Anilinkonzentration und haben keinen Einfluss auf die Zersetzung der Säure. Diese Zersetzung erweist sich in bezug auf die Säure stets als unimolekular, in bezug auf das Lösungsmittel Anilin stets als bimolekular. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit und des Zersetzungsmechanismus sind in allen jenen Lösungen die gleichen. Für letzteren werden zwei Schemata angegeben.

Bei Untersuchungen über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist es üblich, eine Reaktion zu wählen, die in mehreren Lösungsmitteln vor sich geht und zu versuchen, die Geschwindigkeitskonstante mit den physikalischen oder chemischen oder beiden Eigenschaften zu verknüpfen. Neuerdings[1]) sind Versuche gemacht worden, Reaktionen in Lösung von demselben Standpunkt wie Gasreaktionen zu behandeln. Trotz dieser verschiedenen Versuche ist es aber bisher noch nicht verständlich geworden, welche Rolle das Lösungsmittel bei den Reaktionen spielt.

Eine Reaktion von der ersten Ordnung ist offensichtlich zu solchen Untersuchungen besser geeignet als Reaktionen von höheren Ordnungen. Aber selbst in jenem Falle kann, wenn der Mechanismus der chemischen Umsetzung nicht genügend bekannt ist, die bloss scheinbare Unimolekularität einer Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln ein sehr unsicherer Führer sein bei der Verknüpfung der Reaktionsgeschwindigkeit mit verschiedenen Eigenschaften der Lösungsmittel oder mit den aus der ARRHENIUSschen Gleichung sich ergebenden Aktivierungsenergien in verschiedenen Lösungsmitteln. Dies wurde in einer früheren Untersuchung[2]) über die Zersetzung der Trichloressigsäure in wässerigen Lösungen festgestellt. Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung

$$CCl_3COOH = CHCl_3 + CO_2.$$

[1]) MOELWYN-HUGHES, Chem. Rev. **10**, 241. 1932. Phil. Mag. **14**, 112. 1932.
[2]) KAPPANNA, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 355. 1932.

Das Lösungsmittel spielt hier offenbar keine Rolle. Jedoch wurde bei der Änderung der Konzentration der Säure und damit auch des Wassers gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich änderte. Die Verminderung der molaren Konzentration des Lösungsmittels war von einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit begleitet, und diese ergab sich proportional der 6. Potenz der Wasserkonzentration. Dies führte uns zu der Annahme, dass die Zersetzung des Säuremoleküls durch den gleichzeitigen erfolgreichen Zusammenstoss von sechs Wassermolekülen mit einem Säuremolekül zustande kommt. Dieses Ergebnis erschien uns so überraschend, dass wir eine eingehende Untersuchung, ähnlich unseren früheren, für erforderlich hielten, um festzustellen, ob andere Lösungsmittel eine ähnliche Rolle spielen wie das Wasser. Die vorliegende Mitteilung enthält die mit Anilin als Lösungsmittel gefundenen Ergebnisse.

Goldschmidt und Brauer[1]) fanden, dass die Zersetzung der Trichloressigsäure in Anilin eine Reaktion erster Ordnung ist und die Menge des aus einer bestimmten Säuremenge erzeugten CO_2 mit dem obigen Zersetzungsschema quantitativ übereinstimmt.

Wir gingen bei unserer jetzigen Untersuchung genau so vor wie früher und betrachteten die etwaige Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Konzentration des Lösungsmittels (und Gelösten) in den Reaktionsmischungen. Die begrenzte Löslichkeit der Säure in Anilin und die Schwierigkeit des Arbeitens mit konzentrierten Lösungen der Säure in diesem Lösungsmittel schränkten aber den Umfang unserer Untersuchung stark ein. Um die Konzentration der Anilinmoleküle in den Reaktionsgemischen über einen beträchtlichen Bereich variieren zu können, mussten wir daher auf zwei inerte Lösungsmittel zurückgreifen: Benzol und Toluol. (Wir gebrauchen hier den Ausdruck „inert“ für ein Lösungsmittel, in dem sich die Trichloressigsäure zwar löst, aber selbst bei stundenlangem Kochen der Lösung nicht zersetzt.) Benzol und Toluol sind mit Anilin unbegrenzt mischbar. Dementsprechend konnte die Konzentration des wirksamen Lösungsmittels, des Anilins, beliebig variiert werden. Dies Verfahren lieferte sehr interessante Ergebnisse, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Experimenteller Teil.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden zunächst nach den üblichen Methoden gereinigt; zuletzt wurden sie über geschmolzenem

[1]) Goldschmidt und Brauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 109. 1906.

Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Die Produkte wurden umdestilliert und die mittleren Fraktionen mit konstantem Siedepunkt für unsere Zwecke gesammelt. Die benötigten Mengen Anilin erhielten wir in dieser Weise täglich unmittelbar vor der Verwendung.

Die Trichloressigsäure wurde in der früher beschriebenen Weise gereinigt (loc. cit.).

Wir führten Versuche bei 60°, 70° und 80° C aus, wobei die gewünschte Temperatur im Thermostaten auf ± 0·1° C konstant gehalten werden konnte.

Die Reaktion wurde durch Auspipettierung bestimmter Lösungsmengen und Titration gegen dezinormale Natriumhydroxydlösung verfolgt, wobei Phenolphthalein als Indicator diente. Die Tabellen 1 bis 3 enthalten die Ergebnisse einiger Versuche bei 60° C.

Tabelle 1. 20 cm^3 $^1/_{10}$ norm. Säure für jede Titration.

Zeit in Minuten	cm^3 $^1/_{10}$ norm. $NaOH$	0·434 k
0	18·50	—
30	15·65	0·002422
60	13·25	0·002416
90	11·25	0·002400
120	9·60	0·002374
150	8·10	0·002391
180	6·80	0·002414
210	5·75	0·002416
		Mittel: 0·002405

Tabelle 2. 5 cm^3 $^1/_2$ norm. Säure für jede Titration.

Zeit in Minuten	cm^3 $^1/_{10}$ norm. $NaOH$	0·434 k
0	21·05	—
30	18·25	0·002066
60	15·60	0·002169
90	13·55	0·002125
120	11·95	0·002050
150	10·15	0·002112
180	9·00	0·002050
210	7·80	0·002053
		Mittel: 0·002089

Tabelle 3. 5 cm^3 norm. Säure für jede Titration.

Zeit in Minuten	cm^3 $^1/_{10}$ norm. $NaOH$	0·434 k
0	44·60	—
30	39·70	0·001685
60	35·15	0·001723
90	31·10	0·001739
120	27·85	0·001704
150	25·05	0·001670
180	22·20	0·001705
210	19·65	0·001700
		Mittel: 0·001704

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse in Anilin bei 60°, 70° und 80° C zusammengestellt.

Tabelle 4.

Säure-konzentration	0·434 k			$\frac{k_{70^\circ}}{k_{80^\circ}}$	$\frac{k_{80^\circ}}{k_{70^\circ}}$
	60°	70°	80°		
0·10 norm.	0·002405	0·007160	0·02012	2·97	2·81
0·50 „	0·002089	0·006248	0·01739	2·99	2·79
1·0 „	0·001704	0·005115	—	3·00	—
			Mittel:	2·99	2·80

Die Tabellen 1 bis 4 zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Säurekonzentration kleiner wird. In dieser Hinsicht ähneln sich die Reaktionen in Wasser und in Anilin. Es ist nicht möglich, irgendwelche quantitativen Schlüsse bezüglich des Zusammenhanges zwischen der molekularen Konzentration des Anilins und der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu ziehen; jedoch ist die wechselseitige Abhängigkeit dieser beiden offensichtlich.

Wie wir oben erwähnten, war es nicht möglich, die Zersetzungsgeschwindigkeit in konzentrierteren Lösungen zu untersuchen. Wir führten daher zwei Versuchsreihen mit Benzol und Toluol als verdünnende Lösungsmittel durch, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass selbst bei 8stündigem Kochen der Lösungen der Trichloressigsäure in jenen Mitteln die vorhandene Säuremenge (die durch Titration bestimmt wurde) ungeändert geblieben war.

Tabelle 5.
3 Mole Anilin pro Liter; 10 cm³ für jede Titration.

Zeit in Minuten	cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$	0·434 k
0	9·80	—
60	9·05	0·0005767
120	8·30	0·0006008
180	7·65	0·0005972
240	7·00	0·0006087
360	6·00	0·0005917
480	5·10	0·0005908
600	4·35	0·0005878
	Mittel:	0·0005934

Tabelle 6.
5 Mole Anilin pro Liter; 10 cm³ für jede Titration.

Zeit in Minuten	cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$	0·434 k
0	8·95	—
30	8·05	0·001533
60	7·20	0·001575
90	6·45	0·001580
150	5·15	0·001600
210	4·20	0·001562
300	3·05	0·001554
	Mittel:	0·001568

Bei jenen beiden Versuchsreihen benutzten wir folgendes experimentelles Verfahren: Dichtebestimmungen in reinem Anilin zeigten, dass bei 60°, 70° und 80° C 10·585 bzw. 10·501 bzw. 10·398 Mole Anilin

pro Liter vorhanden waren. Bestimmte Gewichtsmengen Anilin, die 3, 5, 7 und 9 Molen pro Liter entsprachen, wurden nun in verschiedene Messflaschen eingetragen und so viel Trichloressigsäure zugegeben, dass dezinormale Lösungen entstanden; dann füllten wir durch Zugabe des inerten Lösungsmittels bei der betreffenden Temperatur im Thermostaten bis zur Marke auf.

Die Tabellen 5 und 6 enthalten die mit zwei derartigen Anilin—Benzol-Gemischen bei 70° C gefundenen Ergebnisse.

Man erkennt aus den beiden letzten Tabellen, dass man selbst dann, wenn die molare Konzentration des Anilins auf weniger als die Hälfte oder ein Drittel ihres Wertes in reinem Anilin vermindert wird, sehr befriedigende unimolekulare Konstanten erhält.

In den Tabellen 7 und 8 sind die mit den Benzol—Anilin- und Toluol—Anilin-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 7. Benzol—Anilin-Gemische.

Anilinkonzentration in Molen Liter	$0·434\, k_{60°} \cdot 10^4$	$0·434\, k_{70°} \cdot 10^4$	$\frac{k_{70°}}{k_{60°}}$
10·585 (reines Anilin)	24·10	71·60	2·97
9·00	17·13	50·40	2·94
7·00	9·982	30·10	3·01
5·00	5·050	15·68	3·10
3·00	1·910	5·93	3·10
			Mittel: 3·04

Tabelle 8. Toluol—Anilin-Gemische.

Anilinkonzentration in Molen/Liter	$0·434\, k_{60°} \cdot 10^4$	$0·434\, k_{70°} \cdot 10^4$	$0·434\, k_{80°} \cdot 10^4$	$\frac{k_{70°}}{k_{60°}}$	$\frac{k_{80°}}{k_{70°}}$
10·585 (reines Anilin)	24·10	71·60	201·20	2·97	2·81
9·00	16·69	49·33	137·40	2·96	2·78
7·00	10·05	30·65	86·71	3·05	2·83
5·00	4·95	15·95	44·55	3·22	2·79
3·00	1·87	5·73	16·22	3·06	2·83
				Mittel: 3·05	2·81

Diskussion der Ergebnisse.

Die Zahlen in den beiden letzten Tabellen zeigen, dass bei gleichen Anilinkonzentrationen sowohl in Benzol als auch in Toluol die Zersetzungsgeschwindigkeiten der Säure innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich sind. Ferner erkennt man, dass der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur und Konzen-

tration des verdünnenden inerten Mediums **unabhängig** ist. Das bedeutet wahrscheinlich, dass insoweit, als die Konstanz des Temperaturkoeffizienten einer Reaktion als Kriterium zur Bestimmung der Ordnung und des Mechanismus der Reaktion betrachtet wird, dieser Reaktionsmechanismus in Mischungen mit den inerten Lösungsmitteln derselbe bleibt wie in reinem Anilin.

Der Reaktionsmechanismus.

Die Tatsache, dass die Natur des inerten verdünnenden Lösungsmittels keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und ihren Temperaturkoeffizienten hat, solange die Anilinkonzentration dieselbe bleibt, scheint darauf hinzuweisen, dass weder Benzol noch Toluol imstande ist, bei dieser speziellen Reaktion irgendeine — positive oder negative — katalytische Wirkung auszuüben. Die Ergebnisse in den Tabellen 7 und 8 zeigen uns, dass bei Verminderung der Anilinkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Wir wollen daher annehmen, dass das Anilin die Rolle eines Katalysators oder Aktivators spielt und die Zersetzung der Trichloressigsäure nach folgendem Schema bewirkt:

$$CCl_3COOH + nC_6H_5NH_2 \rightarrow \text{Zwischenverbindung} \rightarrow CHCl_3 + CO_2 + n\,C_6H_5NH_2,$$

so dass n Moleküle Anilin an dem primären Vorgang teilnehmen, der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Diese ist dann durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$h = k \cdot c_{\text{Säure}} \cdot c^n_{\text{Anilin}}. \quad (1)$$

c_{Anilin} bleibt konstant, da die an der Reaktion teilnehmenden Anilinmoleküle nach erfolgter Zersetzung des Zwischenkomplexes in den Reaktionsraum zurückkehren. Daher wird

$$h = k_1 \cdot c_{\text{Säure}},$$

mit

$$k_1 = k \cdot c^n_{\text{Anilin}}; \quad (2)$$

k_1 ist die experimentell bestimmte unimolekulare Geschwindigkeitskonstante. Gleichung (2) kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$\log k_1 = \log k + n \cdot \log c_{\text{Anilin}}.$$

Die Ermittlung von n ist somit eine einfache Angelegenheit, wenn wir k_1 und c_{Anilin} in verschiedenen Reaktionsgemischen kennen. Die Tabellen 9 und 10 zeigen die Ergebnisse solcher Berechnungen für Benzol—Anilin-Gemische.

Tabelle 9. Temperatur 60° C.

Molare Anilin-konzentration	$\log c_{\text{Anilin}}$	$0·434\ k \cdot 10^4$	$\log (0·434\ k \cdot 10^4)$	n
10·585	1·0227	24·10	1·3820	—
9·00	0·9542	17·13	1·2337	2·10
7·00	0·8451	9·982	0·9992	2·12
5·00	0·6990	5·050	0·7033	2·09
3·00	0·4771	1·910	0·2810	2·01

Tabelle 10. Temperatur 70° C.

Molare Anilin-konzentration	$\log c_{\text{Anilin}}$	$0·434\ k \cdot 10^4$	$\log (0·434\ k \cdot 10^4)$	n
10·501	1·0212	71·60	1·8549	—
9·00	0·09542	50·40	1·0024	2·27
7·00	0·9451	30·10	1·4786	2·13
5·00	0·6990	15·68	1·1953	2·04
3·00	0·4771	5·93	0·7736	1·99

Die Ergebnisse für Toluol—Anilin-Gemische liefern bei den verschiedenen Temperaturen dieselben Werte für n. Hieraus folgt, dass die Reaktion in bezug auf Anilin von der zweiten Ordnung ist. Die Zersetzung der Trichloressigsäure in Anilin muss daher als eine trimolekulare Reaktion angesehen werden.

Die Reaktionsordnung würde auch dann die gleiche sein, wenn wir annähmen, dass keine Zwischenverbindung entstünde, sondern die Reaktion nach folgendem Schema verliefe:

$$CCl_3COOH\,(\text{normal}) + n\,C_6H_5NH_2 = \underset{\displaystyle \downarrow \atop \displaystyle CHCl_3 + CO_2}{CCl_3COOH\,(\text{aktiviert})} + n\,C_6H_5NH_4\,(\text{m. geringerer Energie})$$

Ein möglicher Einwand gegen das obige Bild von der Zersetzung der Trichloressigsäure ist der, dass die Säure zumindest in Benzollösungen polymerisiert ist. Wir haben durch ebullioskopische Messungen gefunden, dass die Säure sogar am Siedepunkt des Benzols im weiten Umfange in der Form von Doppelmolekülen existiert. Dies ist wahrscheinlich einer der Gründe, warum die Säure in reinen Benzollösungen keine Neigung zur Zersetzung zeigt. Bei Anwesenheit der Base Anilin würden wir aber nicht berechtigt sein, die Existenz von Komplexmolekülen anzunehmen. Andererseits würden wir es mit Molekülen des Salzes Anilintrichloracetat zu tun haben, als den einzigen, die bei Stössen mit freien Anilinmolekülen Umwandlung und Zersetzung erleiden.

Eine wichtige Folgerung aus den obigen Betrachtungen — vorausgesetzt, dass unsere Schlüsse bezüglich des Reaktionsmechanismus richtig sind — ist die, dass die Moleküle des neutralen verdünnenden Mediums (Benzol oder Toluol) keinerlei aktivierenden oder desaktivierenden Einfluss auf die reagierenden Moleküle ausüben. Unsere Ergebnisse können daher die Ansicht von NORRISH und SMITH[1]) nicht stützen, wonach die Änderung der Geschwindigkeitskonstante mit dem Reaktionsmedium auf die spezifische desaktivierende Wirkung der Lösungsmittelmoleküle zurückgeführt werden könne.

Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Zersetzung von Trichloressigsäure in reinem Anilin, Anilin—Benzol- und Anilin—Toluol-Gemischen bei 60°, 70° und 80° C untersucht.

In allen diesen Lösungsmitteln folgt die Zersetzung der Säure dem unimolekularen Gesetz. Die Geschwindigkeitskonstante ist von der Konzentration des Anilins in den Reaktionsgemischen abhängig.

Benzol und Toluol sind inert in bezug auf die Zersetzung der Säure. In den Toluol—Anilin- und Benzol—Anilin-Gemischen ist die Zersetzungsgeschwindigkeit der Säure dem Quadrat der Konzentration der Anilinmoleküle proportional und bei gleicher Anilinkonzentration in allen Gemischen die gleiche. Dies bedeutet, dass auch in Mischungen die beiden Kohlenwasserstoffe inert sind.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit $\left(\frac{k_{70^\circ}}{k_{60^\circ}}\right)$ hat in allen untersuchten Lösungsmitteln den Wert 3·0; hiernach ist der Zersetzungsmechanismus in allen diesen Lösungsmitteln derselbe.

Es wird daher gefolgert, dass die Zersetzung eines Trichloressigsäuremoleküls bewirkt wird entweder 1. durch die Aktivierung des Säuremoleküls bei seinem Zusammenstoss mit zwei Anilinmolekülen oder 2. durch die langsame primäre Bildung einer Zwischenverbindung bei einem Dreierstoss zwischen zwei freien Anilinmolekülen und einem Säuremolekül (das entweder frei oder mit anderen Molekülen verbunden ist) und durch den schnellen Zerfall der so entstandenen Zwischenverbindung.

[1]) NORRISH und SMITH, J. Am. chem. Soc. 131, 129. 1929.

Nappur, C. P. Indian-Universität, Chemisches Institut.

16. März 1933.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Unterphosphorsäure.

Von
Bruno Blaser.
(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin; vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 11. Juli 1932.)

(Eingegangen am 15. 5. 33.)

Unterphosphorsäure wird von reiner Salpetersäure nicht oxydiert, sondern ebenso wie durch andere Säuren zu Orthophosphorsäure und phosphoriger Säure hydrolysiert. Auch in Lösungen konzentrierter Säuren verläuft die Hydrolyse der Unterphosphorsäure streng monomolekular. Die durch Salzsäure und Salpetersäure bewirkten Hydrolysengeschwindigkeiten geben ein Bild von der Stärke dieser Säuren in konzentrierten wässerigen Lösungen.

Die vor einiger Zeit gemeinsam mit I. Matei[1]) gefundene Tatsache, dass phosphorige Säure von reiner, insbesondere stickoxydfreier, konzentrierter Salpetersäure selbst bei Wasserbadtemperatur nicht einmal spurenweise angegriffen wird, gab Veranlassung, die anderen Säuren des Phosphors der Salpetersäureeinwirkung zu unterwerfen. Zunächst wurde Unterphosphorsäure untersucht, über deren Reaktion mit Salpetersäure nur unbestimmte Angaben zu finden sind. — Bereits der Entdecker der Unterphosphorsäure, Th. Salzer[2]), hat festgestellt, dass Unterphosphorsäure durch Salpetersäure schwierig oxydiert wird. Nach diesem Autor tritt vielmehr zunächst wie unter dem Einfluss anderer Säuren Hydrolyse der Unterphosphorsäure zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure ein, worauf die gebildete phosphorige Säure von der Salpetersäure oxydiert wird, jedoch erst dann, wenn die gesamte Unterphosphorsäure hydrolysiert worden ist. Es würde also nach dieser Formulierung Unterphosphorsäure negativer Katalysator für die Oxydation der phosphorigen Säure durch Salpetersäure sein. — In neueren Veröffentlichungen[3]) wird angegeben, dass Unterphosphorsäure selbst bei mehrfachem Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure nicht völlig oxydiert wird.

Behandelt man Unterphosphorsäure energisch mit Salpetersäure, indem man z. B. ihr Natriumsalz mit 65%iger Salpetersäure 15 Minuten unter Rückfluss kocht, so zeigt bereits das Fehlen jeglicher

[1]) B. Blaser und I. Matei, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2286. 1931.
[2]) Th. Salzer, Lieb. Ann. **187**, 325. 1877.
[3]) W. D. Treadwell und G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta **11**, 405. 1928.

Stickoxydentwicklung, dass keine Oxydation eingetreten ist. In der Reaktionslösung ist aber mit Hilfe empfindlicher Fällungsreaktionen keine Spur Unterphosphorsäure mehr festzustellen, dagegen wirkt die Lösung nach dem Neutralisieren der Salpetersäure nunmehr stark reduzierend und gibt die Reaktionen der phosphorigen Säure. Die quantitative Bestimmung zeigt, dass die gesamte phosphorige Säure, die nach der Hydrolysengleichung der Unterphosphorsäure:

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

zu erwarten ist, in der salpetersauren Lösung vorhanden ist.

Salpetersäure wirkt also auf Unterphosphorsäure nicht oxydierend ein, sondern katalysiert wie andere Säuren ihre Hydrolyse zu Phosphorsäure und phosphoriger Säure. Die entstandene phosphorige Säure aber ist — wie aus den hier angeführten Versuchen wiederum hervorgeht — gegen stickoxydfreie Salpetersäure überraschend beständig: weder 20stündiges Belassen bei 40° mit 65%iger Salpetersäure (Versuch 2), noch $^1/_4$stündiges Kochen mit der gleichen Säure (Versuch 3, 4), ja sogar Kochen mit 86%iger Säure (Versuch 5), führt zu nachweisbarer Oxydation.

Um völlig sicher zu sein, dass Salpetersäure auf Unterphosphorsäure wie andere Säuren einwirkt, wurde der Hydrolysenverlauf kinetisch festgelegt. Die Kinetik der Unterphosphorsäurehydrolyse ist bereits eingehend studiert. R. G. van Name und W. I. Huff[1]) stellten fest, dass die Reaktion gemäss der Molekülgrösse $H_4P_2O_6$ unter dem Einfluss von Salzsäure monomolekular verläuft, A. Rosenheim und H. Zilg[2]) kamen für schwefelsaure Lösungen zum gleichen Resultat.

Auch die bei 40° durch Salpetersäure katalysierte Hydrolyse der Unterphosphorsäure verläuft nach meinen Messungen streng monomolekular, wobei es analytisch möglich war[3]), den Fortschritt der Reaktion nicht nur durch Bestimmung der entstehenden phosphorigen Säure, sondern auch durch Bestimmung der jeweils noch vorhandenen Unterphosphorsäure zu kontrollieren (Tabelle 1).

---

[1]) R. G. van Name und W. I. Huff, Am. J. Sci. (4) **45**, 103. 1918. Versuche bei 25° mit etwa 3 norm. und 5·5 norm. HCl; Versuche bei 60° mit etwa 0·9 norm. und 3 norm. HCl. [2]) A. Rosenheim und H. Zilg, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 12. 1928. Versuche bei 60° mit 0·5 norm. und 1 norm. Schwefelsäure; Versuche bei 100° mit 0·25 norm. und 0·5 norm. Schwefelsäure. [3]) L. Wolf und W. Jung, Z. anorg. Ch. **201**, 347. 1931.

Wie aus der Reaktionsgleichung hervorgeht, kann die Hydrolyse der Unterphosphorsäure nur dann monomolekular verlaufen, wenn die Konzentration des Wassers während der Reaktion konstant bleibt. Diese Bedingung ist in verdünnten Mineralsäuren selbst bei höheren Unterphosphorsäurekonzentrationen hinreichend erfüllt; es war jedoch fraglich, ob die Reaktion auch in konzentrierten Mineralsäuren monomolekular verläuft. Es bestand die Möglichkeit, dass z. B. in 14·5 norm. (65 %iger) Salpetersäure, deren Zusammensetzung etwa dem Dihydrat entspricht, das Wasser derartig fest gebunden ist, dass es nicht mehr frei für die hydrolytische Spaltung der Unterphosphorsäure verfügbar ist. Da van Name und Huff die Kinetik der durch Salzsäure katalysierten Hydrolyse in höchstens 5·5 norm. Salzsäure gemessen hatten, wurde zur Prüfung des Reaktionsverlaufes in konzentrierten Säuren die Salzsäureeinwirkung bei 40° erneut gemessen. Diese Versuche, deren genaue Wiedergabe aus Gründen der Raumersparnis unterbleibt, zeigten, dass die Reaktion sowohl in Salz- als auch in Salpetersäure jeder Konzentration vom Beginn der Reaktion bis zum Schluss streng monomolekular verläuft, woraus man schliessen kann, dass selbst in konzentrierten Lösungen dieser Säuren das Wasser so locker gebunden ist, dass sich die Konzentration des für die hydrolytische Spaltung notwendigen Wassers während des Versuches nicht ändert.

Tabelle 1. HNO_3 8·39 norm. 40°. $C_A = 0{\cdot}06495$ Mol $H_4P_2O_6$/Liter. $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A}{C_A - C_X} = 4{\cdot}13 \cdot 10^{-3}$, als Mittelwert aller Bestimmungen.

t (min)	cm³ J_2 0·1 norm. für 10 cm³ Lösung			cm³ $AgNO_3$ 0·1 norm. für 10 cm³ Lösung		
	gef.	ber. nach k	diff.	gef.	ber. nach k	diff.
0	—	—	—	25·98	—	—
48	—	—	—	21·52	21·31	+ 0·21
49	2·47	2·38	+ 0·09	—	—	—
89	—	—	—	18·31	18·00	+ 0·31
90	4·17	4·03	+ 0·14	—	—	—
135	—	—	—	15·20	14·89	+ 0·31
136	5·72	5·58	+ 0·14	—	—	—
255	—	—	—	9·47	9·08	+ 0·39
256	8·55	8·47	+ 0·08	—	—	—
315	—	—	—	7·24	7·09	+ 0·15
316	9·53	9·46	+ 0·07	—	—	—
399	—	—	—	5·08	5·01	+ 0·07
400	10·60	10·49	+ 0·11	—	—	—
∞	12·99	—	—	—	—	—

Die Feststellung der Hydrolysenkonstanten sollte jedoch vor allem dem Vergleich der durch Salpeter- und Salzsäure bewirkten Hydrolysengeschwindigkeiten der Unterphosphorsäure dienen.

Tabelle 2. Geschwindigkeit der Unterphosphorsäurehydrolyse. 40°. Ausgedrückt durch $k \cdot 10^3 = \left(\frac{1}{t} \ln \frac{C_A}{C_A - C_X}\right) \cdot 10^3$.

Normalität der katalysierenden Säuren . .	1·9	3·36	5·75	7·50	8·39	14·50
Salzsäure	0·32	1·2	4·6	10·1	14·0	—
Salpetersäure	0·31	0·8	2·1	3·4	4·1	6·7

Die voranstehende Tabelle 2 zeigt, dass sich Salpetersäure bei niedrigen Normalitäten in Übereinstimmung mit anderen durch Säuren katalysierten Hydrolysen (z. B. der des Rohrzuckers) als etwa ebenso stark wie Salzsäure erweist, bei höheren Normalitäten in ihrer Wirksamkeit der Salzsäure jedoch bedeutend nachsteht. Diese Tatsache, die der erste auf kinetische Messungen gegründete Nachweis der „Schwäche“ konzentrierter wässeriger Salpetersäure zu sein scheint, führte dazu, die Hydrolyse der Unterphosphorsäure allgemein als Mass für die Stärke von Mineralsäuren zu wählen, worüber in Kürze berichtet werden soll.

Beschreibung der Versuche.

Das zu allen Versuchen verwendete, dreifach umkristallisierte, Natriumsubphosphat wurde nach dem Verfahren von A. Rosenheim und J. Pinsker[1]) hergestellt. Es gab nach verschiedenen Analysenmethoden auf $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6\,H_2O$ stimmende Werte.

Einwirkung von Salpetersäure auf Unterphosphorsäure bis zur völligen Spaltung.

Nr.	Reaktionsansatz		Reaktionsbedingungen	cm³ J_2 0·1 norm.			diff. in %
	$Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6\,H_2O$	HNO_3		gef.	theor.	diff.	
1	0·4020 g	20 cm³, 50 %	40°, 20 Stdn.	25·45	25·59	— 0·14	— 0·55
2	0·4048 „	20 „ , 65 „	40°, 20 „	25·85	25·77	+ 0·08	+ 0·31
3	0·4103 „	20 „ , 65 „	Kochen u. Rückfluss, 15 Min.	26·26	26·12	+ 0·14	+ 0·54
4	0·4274 „	20 „ , 65 „	„ „ „ 15 „	27·48	27·21	+ 0·27	+ 0·99
5	0·4665 „	20 „ , 86 „	„ „ „ 5 „ (Zusatz von 0·1 g Harnstoff)	29·80	29·69	+ 0·11	+ 0·37

Nach dem Erhitzen wurden die Lösungen zur Zerstörung etwa gebildeter Stickoxyde mit einer kleinen Menge Harnstoff versetzt. Die gebildete phosphorige Säure wurde nach A. SCHWICKER[1]) durch Jodtitration in bicarbonatalkalischer Lösung bestimmt.

Für die kinetischen Versuche wurde die Temperatur 40·00 ± 0·05° gewählt, da unter dieser Bedingung die Reaktionsgeschwindigkeit am bequemsten messbar war. Die im Thermostat vorgewärmten Säuren wurden auf gleichfalls vorgewärmtes, eingepulvertes Natriumsubphosphat gegossen. Das Salz löst sich schnell auf, so dass der Reaktionsbeginn wohldefiniert ist. Nach der in den Tabellen angegebenen Zeit pipettierte man jeweils 10 cm³ der anfänglich 250 cm³ betragenden Reaktionsmischung heraus und liess unter Schütteln in eine Flasche fliessen, die mit Eisstückchen und einer zur Neutralisation nicht völlig hinreichenden Menge Natronlauge beschickt war. Versetzen mit überschüssigem Natriumbicarbonat, jodometrische Bestimmung der gebildeten phosphorigen Säure[2]). Zur Feststellung der Anfangskonzentration an Unterphosphorsäure wurden ebenfalls 10 cm³ der Lösung mehrfach mit Königswasser behandelt und die gebildete Phosphorsäure gravimetrisch bestimmt. Die argentometrisch gefundenen Unterphosphorsäurewerte der Tabelle 1 sind alle etwas höher, als es der Fehlergrenze der Methode von L. WOLF und W. JUNG[3]) entspricht. Dies ist wohl auf den hohen Natriumnitratgehalt der Lösungen, aus denen das Silbersubphosphat gefällt wurde, zurückzuführen.

Zusammenfassung.

Reine Salpetersäure oxydiert Unterphosphorsäure nicht einmal spurenweise, sondern katalysiert die Hydrolyse der Unterphosphorsäure zu phosphoriger Säure und Orthophosphorsäure. Die entstandene phosphorige Säure aber ist selbst gegen 86%ige siedende Salpetersäure beständig.

Die Hydrolyse der Unterphosphorsäure verläuft in Salzsäure und Salpetersäure aller untersuchten Konzentrationen streng monomolekular.

Der Vergleich der durch Salzsäure und Salpetersäure bewirkten Hydrolysengeschwindigkeiten liefert den ersten auf kinetische Messungen gegründeten Nachweis der „Schwäche" wässeriger konzentrierter Salpetersäure.

[1]) A. SCHWICKER, Z. anal. Ch. 78, 103. 1929. [2]) A. ROSENHEIM und J. PINSKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2003. 1910. [3]) L. WOLF und W. JUNG, loc. cit.

Mehrbasische Säuren als Katalysatoren für die Reduktion ammoniakalischer Silberlösungen durch phosphorige Säure.

Von

Bruno Blaser.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 33.)

Es wurde gefunden, dass Orthophosphorsäure die Reduktion ammoniakalischer Silbernitratlösungen durch phosphorige Säure stark positiv katalysiert. Diese überraschende, auch anderen mehrbasischen Säuren zukommende, Eigenschaft der Phosphorsäure wurde durch quantitative Versuche präzisiert.

Wie seit langem bekannt ist, wird Unterphosphorsäure in saurer wässeriger Lösung zu einem äquimolekularen Gemisch von phosphoriger Säure und Orthophosphorsäure hydrolysiert[1]):

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4. \qquad (1)$$

Behandelt man Unterphosphorsäure bis zur völligen Verseifung mit Salpetersäure[2]), versetzt das Hydrolysat mit Silbernitrat und macht sodann ammoniakalisch, so tritt eine starke Abscheidung von metallischem Silber ein, während eine gleich konzentrierte salpetersaure Lösung von reiner phosphoriger Säure bei genau gleicher Behandlung einen weit geringeren Silberniederschlag liefert. Die Silbermengen schwanken in beiden Fällen mit den Konzentrationen der Reaktionspartner, der Unterschied ist jedoch stets sehr gross: z. B. liefert unter genau gleichen Bedingungen, unter denen reine phosphorige Säure nicht die geringste Spur Metall abscheidet, das Hydrolysat der Unterphosphorsäure einen Niederschlag von 10 mg Silber.

Nach ergebnislosen Versuchen, die zum Ziel hatten, in dem Hydrolysat eine isomere, reaktionsfähigere Form der phosphorigen Säure aufzufinden[3]), wurde einer Lösung reiner phosphoriger Säure eine

[1]) Th. Salzer, Lieb. Ann. 187, 325. 1877. [2]) Vgl. voranstehende Mitteilung. [3]) A. Hantzsch hat 1902 in einem Vortrag (Ref.: Z. Elektrochem. 8, 484. 1902) mitgeteilt, dass aus kalter oder heisser Lösung gefälltes Bariumphosphit Silbernitrat verschieden stark reduziert und aus dieser Tatsache auf Isomerie der Phosphite geschlossen. Da experimentelle Angaben fehlen, ist eine Wiederholung der Versuche und eine Aussage, ob die stärkere Reduktion auf ähnliche Ursachen wie die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen zurückzuführen ist, nicht möglich.

äquimolekulare Menge reiner Orthophosphorsäure zugesetzt und dieses Gemisch auf seine Reduktionskraft gegenüber Silbernitratlösung geprüft. Es trat eine starke Silberabscheidung ein, und damit war festgestellt, dass **Orthophosphorsäure für die Reduktion ammoniakalischer Silberlösungen durch phosphorige Säure einen starken positiven Katalysator darstellt.** Diese Erscheinung wurde quantitativ untersucht.

Die Versuchsanordnung war stets die gleiche. In weite Reagensgläser wurden aus Büretten die jeweils erforderlichen Volumina genau eingestellter Lösungen der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure usw. gegeben, 1 cm³ einer 32%igen Salpetersäure hinzugefügt und schliesslich so viel Wasser, dass nach dem zuletzt erfolgenden Zusatz der Silbernitratlösung das Volumen der Reaktionslösung stets 20 cm³ betrug. Nach dem Silbernitratzusatz wurde unter starkem Schütteln sofort ammoniakalisch gemacht, und zwar immer in gleichem Tempo, da (wie unten ausgeführt wird) die Menge des ausfallenden Silbers von der Zutropfgeschwindigkeit des Ammoniaks abhängt. Die sich zunächst mit dem metallischen Silber ausscheidenden Silbersalze lösen sich bei weiterem Ammoniakzusatz. Nach ihrer Lösung wurde noch 1 cm³ 10%iges Ammoniak hinzugegeben und filtriert. Der Silberniederschlag wurde gewaschen, in Salpetersäure gelöst und seine Menge durch Titration ermittelt.

Zunächst wurde die Einwirkung von Silbernitrat auf reine phosphorige Säure studiert. Eine salpetersaure Silbernitratlösung wird bei Zimmertemperatur von phosphoriger Säure nicht (bzw. äusserst langsam) reduziert, da mineralsaure Lösungen von phosphoriger Säure nur sehr geringe Reduktionskraft besitzen[1]). Wird solche Lösung tropfenweise mit Ammoniakwasser versetzt, so fällt allmählich weisses Silberphosphit aus, das sich nach und nach durch Ausscheidung von Silber verfärbt, bei weiterem Ammoniakzusatz schliesslich in Lösung geht und feinverteiltes, schwarzes Silber zurücklässt. Diese nunmehr stark ammoniakalische Lösung scheidet kein weiteres Silber ab, was man mit der wohlbekannten Tatsache erklären muss, dass stark ammoniakalische Silberlösungen nur schwierig reduziert werden. Der Ammoniakzusatz zu salpetersauren Lösungen von Silbernitrat und phosphoriger Säure bewirkt also zunächst ein für die Reaktion günstiges p_H, das bei weiterem Ammoniakzusatz verlassen wird, wodurch die Reaktion zum Stillstand kommt. Ein langsamer Ammoniakzusatz sollte also eine grössere Silbermenge liefern als ein schneller, da die Reaktionsflüssigkeit im ersten Falle längere Zeit ein günstiges p_H besitzt. Das trifft, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, zu, wobei jedoch, wie

[1]) Vgl. B. Blaser und I. Matei, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2286. 1931.

die in der unteren Horizontalspalte angeführten Werte zeigen, mit Orthophosphorsäure versetzte Lösungen unter gleichen Bedingungen bedeutend mehr Silber ausscheiden.

Tabelle 1. $[H_3PO_3] = 0·0287$, $[AgNO_3] = 0·075$ (Mol/Liter).

Geschwindigkeit des Zusatzes von 10%igem Ammoniak . .	Voller Bürettenstrahl	3 cm³/min	0·25 cm³/min
Ohne H_3PO_4-Zusatz	< 0·01 mg Ag	0·38 mg Ag	1·4 mg Ag
Mit H_3PO_4-Zusatz, $[H_3PO_4] = 0·0165$ Mol/Liter . .	6·4 „ Ag	26·1 „ Ag	38·4 „ Ag

Um die Versuche einwandfrei reproduzieren zu können, wurde deshalb die **Zutropfgeschwindigkeit des Ammoniaks** bei allen Versuchen konstant gehalten, indem man 10 % iges Ammoniak durch eine Kapillare mit einer Geschwindigkeit von 3 cm³/min austropfen liess. Unter dieser Voraussetzung waren die Versuche mit einer Fehlerbreite von 0·5 bis 1·5 mg Silber reproduzierbar, wie zahlreiche Doppelbestimmungen zeigten. Die angeführten Werte geben nur einen Teil der Bestimmungen, insbesondere sind viele Versuche mit Zwischenkonzentrationen fortgelassen. Bei der gewählten Ammoniakzutropfgeschwindigkeit läuft die Reaktion in keinem Falle zu Ende, sondern es bleiben im Durchschnitt mindestens etwa 80 % der phosphorigen Säure und des Silbernitrats erhalten; nur in wenigen Fällen sinkt der nicht oxydierte Anteil der phosphorigen Säure auf 60 % der Ausgangsmenge.

Gemäss der Reaktionsgleichung:

$$H_3PO_3 + 2\,AgNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2\,Ag + 2\,HNO_3 \qquad (2)$$

muss sowohl Erhöhung der $AgNO_3$- als auch der H_3PO_3-Konzentration die Reduktion des Silbernitrats begünstigen. Beides trifft zu, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, bei denen die letzte Horizontalspalte der Tabelle 2 wiederum die verstärkte Silberausscheidung bei Phosphorsäuregegenwart zeigt. Jedoch nimmt die Silber-

Tabelle 2. **Silberabscheidung bei steigender $AgNO_3$-Konzentration.** $[H_3PO_3] = 0·0281$ Mol/Liter.

$[AgNO_3]$ in Mol/Liter	0·015	0·030	0·060	0·120	0·180
Ohne H_3PO_4-Zusatz	0·03 mg	0·06 mg	0·38 mg	0·86 mg	2·1 mg
Mit H_3PO_4-Zusatz, $[H_3PO_4] = 0·045$ Mol/Liter .	1·1 „	3·8 „	11·8 „	22·3 „	31·3 „

menge bei steigender H_3PO_3-Konzentration weit weniger zu, als dem Massenwirkungsgesetz entsprechen würde; denn Erhöhung der H_3PO_3-Konzentration auf das 10fache bewirkt nur Abscheidung der doppelten Silbermenge.

Tabelle 3. Silberabscheidung bei steigender H_3PO_3-Konzentration. $[AgNO_3] = 0{\cdot}075$ Mol/Liter.

$[H_3PO_3]$ in Mol/Liter . . .	0·009	0·019	0·038	0·095	0·114
	0·35 mg	0·35 mg	0·39 mg	0·70 mg	0·69 mg

Um nachzuweisen, dass die Reaktion sowohl ohne als auch mit Zusatz von Orthophosphorsäure nach Gleichung (2) verläuft, wurde zunächst festgestellt, dass in dem Niederschlag nach Waschen und Trocknen reines, insbesondere phosphorfreies, metallisches Silber vorlag (Analyse: 99·5% *Ag*). Ferner gab die in einigen Versuchen ausgeführte gleichzeitige Bestimmung des entstandenen Silbers und der erhalten gebliebenen phosphorigen Säure die von Gleichung (2) geforderten Werte[1]). Damit ist Mitwirkung des Luftsauerstoffs, Oxydation der phosphorigen Säure zu Unterphosphorsäure, Eingehen der zugefügten Orthophosphorsäure in die Reaktionsprodukte und ähnliches ausgeschlossen.

Die Untersuchung des Orthophosphorsäureeinflusses geschah in der Weise, dass in vielen Einzelversuchen die H_3PO_4-Konzentration bei konstant gehaltenen H_3PO_3- und $AgNO_3$-Konzentrationen gesteigert wurde. Die in Fig. 1 gegebenen Werte zeigen als unerwartetes Resultat, dass die katalytische Wirkung bereits bei kleinen H_3PO_4-Konzentrationen wahrzunehmen ist, dass mit zunehmender H_3PO_4-Konzentration die ausgeschiedenen Silbermengen zunächst stark ansteigen, dann aber durch ein scharfes Maximum hindurch wieder absinken, um bei höheren H_3PO_4-Konzentrationen fast auf den geringen Betrag von Lösungen reiner phosphoriger Säure zurückzufallen.

Um auszuschliessen, dass Verunreinigungen der Orthophosphorsäure (z. B. Spuren katalytisch wirksamer Metalle) die eigentliche Wirkung hervorrufen, wurden verschiedene, sorgfältig gereinigte Präparate von Orthophosphorsäure bzw. ihres Kaliumsalzes geprüft: Es ergab sich vollkommene Zahlenübereinstimmung.

[1]) A. Sieverts (Z. anorg. Ch. **64**, 29. 1909) hat festgestellt, dass auch unter anderen Versuchsbedingungen phosphorige Säure auf Silbersalze nach Gleichung (2) einwirkt.

Um zu untersuchen, ob ausser Orthophosphorsäure anderen Säuren gleiche katalytische Wirkung zukommt, mussten die Säuren also bei verschiedenen Konzentrationen geprüft werden. Unter zahlreichen anorganischen und organischen Säuren waren nur Arsen-, Pyrophosphor-, Metaphosphor-, Citronen- und Aconitsäure wirksam, und zwar zeigten diese Säuren gleichfalls ein Maximum ihrer Wirksamkeit, wie Fig. 1 zeigt.

Die mit negativem Resultat geprüften Säuren zeigen höchstens im Gebiet konzentrierter Lösungen eine geringfügige Erhöhung der ausgeschiedenen Silbermenge. — Die Metaphosphorsäurekurve weicht

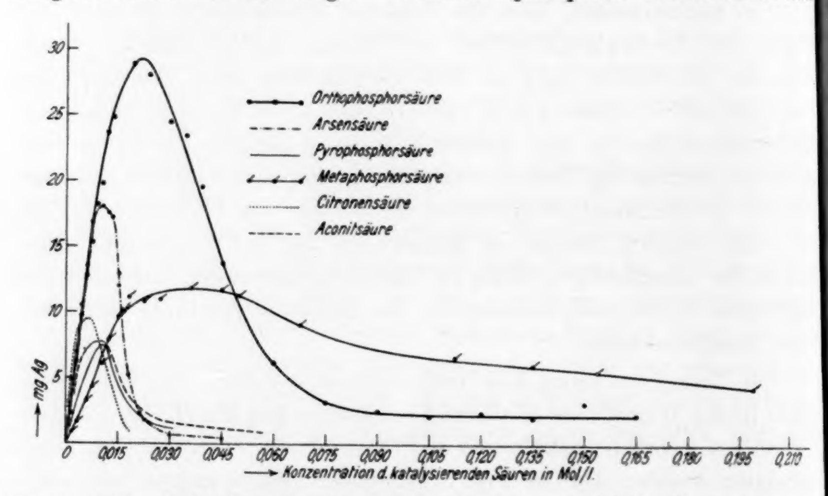


Fig. 1. Silberabscheidung bei konstanten H_3PO_3- und $AgNO_3$-Konzentrationen und steigenden Konzentrationen oder katalysierenden Säuren. Reaktionsvolumen 20 cm³. 20°. $[H_3PO_3] = 0{\cdot}0281$, $[AgNO_3] = 0{\cdot}075$ (Mol/Liter).

insofern von den Kurven der anderen Säuren ab, als die Lage des Maximums unscharf ist. Das ist jedoch einmal rechnerisch bedingt, da als Mol das einfache Molekulargewicht genommen ist, die Säure aber hohe, zahlenmässig unbekannte Molekülgrösse hat. Ferner mögen chemische und physikalische Uneinheitlichkeit (Säuren verschiedener Molekülgrösse, kolloide Lösung) diese Abweichungen hervorrufen. — Die beiden geprüften organischen Säuren reduzieren unter den angewandten Bedingungen Silberlösungen nicht. In Analogie zu vielen Autoxydationsvorgängen wäre es dennoch möglich gewesen, dass diese Säuren im Gemisch mit phosphoriger Säure leichter oxydiert werden. In diesem Falle könnte jedoch die Silberabscheidung nicht durch ein

Maximum hindurchgehen, so dass man aus dieser Kurvenanalogie auf analoge Ursachen wie bei den anderen Säuren schliessen muss.

Jedoch nur die Gestalt der Kurven ist identisch: die Höhen der maximalen Silberausscheidung weichen stark voneinander ab. Während z. B. Orthophosphorsäure einen maximalen Niederschlag von 29 mg Silber bewirkt, scheiden sich unter dem Einfluss der Pyrophosphorsäure höchstens 8 mg Silber ab. Gleichfalls verschieden ist die Lage des Maximums, insbesondere ist bei keiner Säure ein einfaches Molverhältnis zur phosphorigen Säure vorhanden. Auf 1 Mol H_3PO_3 kommen bei der maximalen Silberausscheidung: 0·76 Mol H_3PO_4, 0·37 Mol H_3AsO_4, 0·37 Mol $H_4P_2O_7$, 1·26 Mol $(HPO_3)_x$, 0·21 Mol Citronen-, 0·34 Mol Aconitsäure.

Das Verhältnis H_3PO_3 : mehrbasische Säure$_{\text{zugefügt}}$ ist insofern kein rationelles, als die durch Oxydation der phosphorigen Säure entstehende Orthophosphorsäure unberücksichtigt bleibt. Addiert man die beim Wirkungsmaximum entstehende Orthophosphorsäure zu der ursprünglich hinzugefügten Menge, so kommt man beim Normalansatz zum Verhältnis $H_3PO_3 : H_3PO_{4,\text{Gesamt}} = 1:1$. Da jedoch unsicher ist, inwieweit die bei der Reaktion gebildete Orthophosphorsäure noch Gelegenheit findet, die Silberreduktion katalytisch zu beeinflussen, wird von dieser Umrechnung abgesehen; ausserdem wären zu diesem Zweck weitere Studien über die Wirkung von Gemischen der Arsensäure usw. mit Orthophosphorsäure notwendig.

Um die Art der Orthophosphorsäureeinwirkung genauer festzulegen, wurde geprüft, ob 1. die Lage der maximalen Silberausscheidung allein von der H_3PO_4-Konzentration abhängt und durch die Konzentrationen der beiden Reaktionspartner unbeeinflusst bleibt, oder ob 2. das Verhältnis der H_3PO_4-Konzentration zu den Konzentrationen eines oder beider Reaktionspartner die Lage des Maximums bestimmt.

Zu 1. Durch Verdünnen der Normalansätze auf 140 cm³ wurden die Konzentrationen der Phosphorsäure, der phosphorigen Säure und des Silbernitrats auf das 7fache erniedrigt. Wie Fig. 2 zeigt, liegt das Maximum der Silberausscheidung in diesem Falle bei einer H_3PO_4-Konzentration von 0·002 bis 0·003 Mol/Liter; das ist innerhalb der Versuchsfehler der siebente Teil der beim Normalansatz erforderlichen H_3PO_4-Konzentration. Die Lage der maximalen Silberausscheidung ist also von der Konzentration der Orthophosphorsäure abhängig, jedoch nur in dem Grade, als auch die Konzentrationen der phosphorigen Säure und des Silbernitrats sinken.

Zu 2. Gegenüber den Normalansätzen, bei denen die $AgNO_3$-Konzentration 0·075 Mol/Liter beträgt, wurde sie auf 0·0375 Mol/Liter, also auf die Hälfte herabgesetzt. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, ist gegenüber den Normalansätzen die Silbermenge stark gesunken, wie es vorauszusehen war; die Lage des Maximums ist jedoch nicht verschoben.

Es war zu erwarten, dass die Herabsetzung der H_3PO_3-Konzentration auf die Hälfte das gleiche Resultat geben würde. Es zeigt sich aber ein völlig verschiedener Kurvenverlauf. Einmal ist bei kleinen

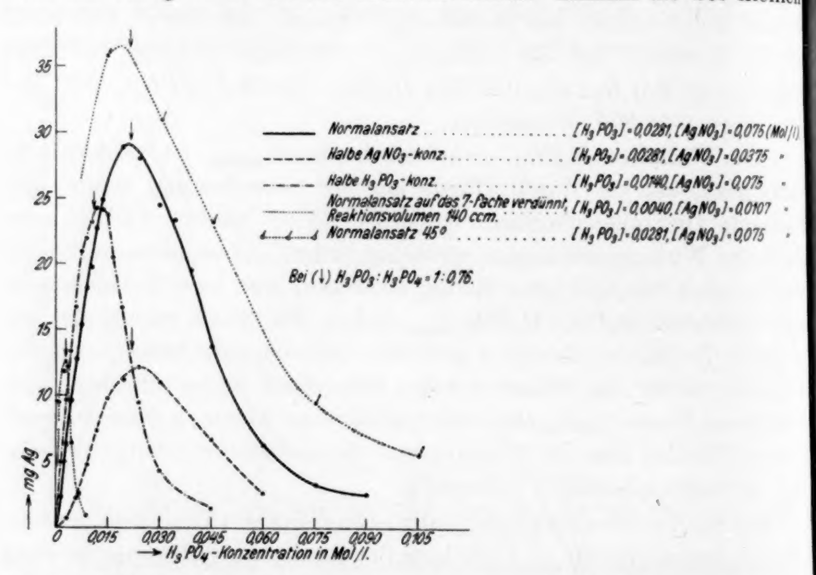


Fig. 2. Silberabscheidung bei jeweils konstanten H_3PO_3- und $AgNO_3$-Konzentrationen und steigenden H_3PO_4-Konzentrationen. Reaktionsvolumen 20 cm³. 20°.

H_3PO_4-Konzentrationen die ausgeschiedene Silbermenge grösser als beim Normalansatz; die Herabsetzung der Menge des Reduktionsmittels H_3PO_3 auf die Hälfte bewirkt in (scheinbarem) Gegensatz zum Massenwirkungsgesetz eine bis um 100% verstärkte Reduktion des Silbernitrats. Sodann ist die maximale Silberausscheidung nur wenig geringer als beim Normalansatz, die Lage des Maximums ist aber stark nach kleineren H_3PO_4-Konzentrationen verschoben; denn es liegt jetzt annähernd bei der halben H_3PO_4-Konzentration der Normalansätze. Beim Maximum der Silberausscheidung ist das Molverhältnis $H_3PO_3 : H_3PO_4$ konstant etwa wie 1 : 0·76; es bleibt innerhalb der Versuchsfehler unbeeinflusst von der

Konzentration der phosphorigen Säure und des Silbernitrats. Auch bei höherer Temperatur (45°) bleibt dieses Verhältnis bestehen. Fig. 2 gibt ein Übersichtsbild dieser Erscheinung, wobei (↓) den Kurvenpunkt anzeigt, bei dem das Molverhältnis $H_3PO_3 : H_3PO_4 = 1 : 0{\cdot}76$ ist.

Die Resultate lassen sich formal damit beschreiben, dass als Reduktionsmittel nicht phosphorige Säure wirkt, sondern eine Kombination H_3PO_3, H_3PO_4 in bestimmtem Molverhältnis, deren Wirksamkeit sowohl durch H_3PO_4- als auch durch H_3PO_3-Überschüsse leidet.

Die letzte Tatsache tritt besonders deutlich hervor, wenn man zu Lösungen mit stets gleichen H_3PO_4- und $AgNO_3$-Konzentrationen steigende Mengen phosphorige Säure gibt. Die Silbermengen steigen zunächst an, gehen jedoch durch ein scharfes Maximum hindurch fast auf Null zurück. Die Lage der maximalen Silberausscheidung ist auch hier wieder durch das Verhältnis $H_3PO_3 : H_3PO_4 = 1 : 0{\cdot}76$ ausgezeichnet, so dass die Steigerung der H_3PO_3-Konzentration bei konstanter H_3PO_4-Konzentration zum gleichen Kurvenbild führt wie das Variieren der H_3PO_4-Konzentration bei konstanter H_3PO_3-Konzentration. Nur der Kurvenbeginn zeigt kleine Abweichungen, von deren Diskussion abgesehen sei (Fig. 3).

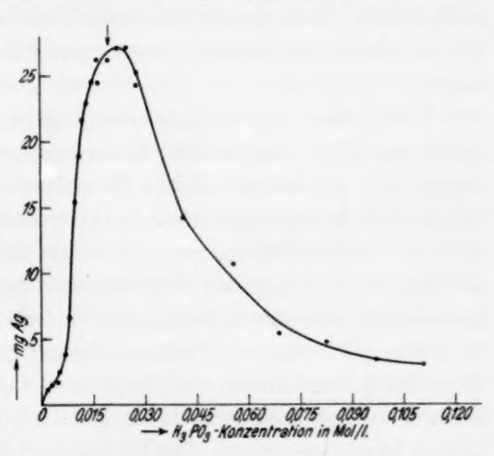


Fig. 3. Silberabscheidung bei konstanten H_3PO_4- und $AgNO_3$-Konzentrationen und steigenden H_3PO_3-Konzentrationen. $[H_3PO_4] = 0{\cdot}0150$, $[AgNO_3] = 0{\cdot}075$ (Mol/Liter). Bei (↓) $H_3PO_3 : H_3PO_4 = 1 : 0{\cdot}76$.

Es ist mir nicht gelungen, für die in der Arbeit beschriebenen Erscheinungen eine Erklärung zu finden. Die Annahme einer lockeren, leicht oxydierbaren Molekülverbindung (H_3PO_3, mehrbasische Säure) erfordert mehrere Hypothesen ad hoc, um z. B. zu erklären, dass ein Überschuss einer der beiden Komponenten über das optimale Verhältnis die Silberausscheidung sinken lässt. Abzulehnen ist die Möglichkeit, dass die mehrbasischen Säuren dadurch wirken, dass sie das für die Reaktion günstige p_H längere Zeit konstant halten. Träfe das

zu, so müssten, da höhere Säurekonzentrationen besser puffern als kleine, die ausgeschiedenen Silbermengen ansteigen, ohne durch ein Maximum hindurchzugehen; ferner müssten andere puffernde Säuren wirksam sein (z. B. Essigsäure, Borsäure), die tatsächlich keine Wirkung ausüben. Schliesslich dürfte sich die Wirkung nicht mehr auf so geringe Konzentrationen erstrecken, wie es der Fall ist. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich nämlich noch 3 γ Orthophosphorsäure in 3 cm³ Lösung durch ihre katalytische Wirkung bequem nachweisen. Dies entspricht einer Verdünnung von 1:1000000. Eine derart verdünnte Lösung besitzt natürlich keinerlei Pufferungskapazität.

Unter den mit negativem Ergebnis geprüften Säuren waren schwache (Bor-, Essigsäure, Fluorwasserstoff), mittelstarke (Trichloressigsäure), starke (Schwefel-, Perchlorsäure): ein Zusammenhang der Stärke der Säuren mit ihrer katalytischen Wirksamkeit besteht also nicht. — Gleichfalls unwesentlich für ihre Wirkung ist ein *P*-Gehalt der Säuren, wie aus der Wirksamkeit der Citronen- und Aconitsäure hervorgeht. Direkt nachgewiesen wurde diese Tatsache durch Prüfung der einbasischen Diphenylphosphorsäure und der zweibasischen Monofluorphosphorsäure H_2PO_3F[1]), die sich beide als unwirksam erwiesen. — Ferner wurde daran gedacht, dass der räumliche Bau der Säuren bzw. ihrer Silbersalze Einfluss auf ihre Wirkung haben könnten. Auch das bestätigte sich nicht. — Das allen bisher aufgefundenen wirksamen Säuren Gemeinsame ist vielmehr ihre hohe Basizität: sie sind drei- (H_3PO_4, H_3AsO_4, Citronen-, Aconitsäure), vier- ($H_4P_2O_7$) oder vielbasisch ($(HPO_3)_x$).

Leider entziehen sich viele, insbesondere auch mehrbasische, Säuren der Prüfung: alle stark oxydierenden und reduzierenden, sodann Säuren mit sehr schwer löslichen Silbersalzen. — Zwei dreibasische Säuren (Naphthalin-1, 3, 5-trisulfonsäure, Naphthalin-1, 3, 6-trisulfonsäure) zeigten keine Wirkung. Man wird diese Säuren jedoch besser als dreifach einbasische Säuren aufzufassen haben[2]). — Die unwirksame Borsäure ist nicht als dreibasisch anzusprechen, ihre Salzbildung beschränkt sich auf die Typen $\overset{I}{Me}BO_2$, $\overset{I}{Me}_2B_4O_7$. — Die Tatsache der besonders starken Wirksamkeit mehrbasischer Säuren auf

---

[1]) W. LANGE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 793. 1929. Ich danke Herrn Kollegen LANGE für die Überlassung von Ammoniummonofluorphosphat. [2]) E. WEITZ und H. STAMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1144. 1928.

die Flockung positiv geladener Kolloide erscheint als verwandt, ist jedoch von den hier beschriebenen Reaktionen dadurch geschieden, dass den Kolloidteilchen bei der Flockung nur relativ kleine Elektrizitätsmengen entzogen werden. — Vielleicht ist ein ähnlicher Effekt wie bei den vielen bekannten Neutralsalzwirkungen anzunehmen, obgleich auch hier vieles Trennende (z. B. das feste Verhältnis H_3PO_3: mehrbasische Säure) vorliegt.

Man kann die Wirkung der Orthophosphorsäure auf die Oxydation der phosphorigen Säure zu Orthophosphorsäure zu den Autokatalysen zählen. Das wäre jedoch rein schematisch, da einmal die Wirkung der anderen mehrbasischen Säuren, die offensichtlich gleiche Gründe hat, diesem Begriff nicht unterzuordnen ist, ausserdem aber die Wirkung der chemisch so ausserordentlich trägen Orthophosphorsäure selbst bei ihrer Zuordnung zu autokatalytischen Vorgängen durchaus dunkel bleiben würde. — Die Ähnlichkeit autokatalytischer „Reaktionsgeschwindigkeit | Zeitkurven" mit den „Konzentration mehrbasischer Säuren | Silbermengenkurven" dieser Arbeit ist zufällig. — Bereits die Bezeichnung der Wirkung der mehrbasischen Säuren als einer „katalytischen" erregt insofern Bedenken, als die Abnahme der Wirksamkeit bei hohen Konzentrationen nicht zum Begriff des Katalysators gehört. Der Begriff „katalytisch" ist hier nur mangels eines besseren Ausdruckes gewählt worden.

Die Auffindung katalytischer Wirkungen mehrbasischer Säuren auf Oxydationsvorgänge lässt die zu prüfende Möglichkeit zu, dass die Bedeutung dieser Säuren für biologische Prozesse nicht nur auf der Bildung leicht angreifbarer Ester beruht. Die Arbeit wird fortgesetzt, wobei festgestellt werden soll, ob es andere durch mehrbasische Säuren katalysierte Reaktionen gibt, und ob diese Erscheinung auf heterogene Systeme beschränkt ist, oder Reaktionen aufzufinden sind, die homogen verlaufen und die chemisch durchsichtiger und kinetisch messbar sind.

Experimentelles.

Die verwendeten Lösungen wurden aus Kahlbaumpräparaten bereitet.

Orthophosphorsäure. Die zu den meisten Versuchen verwendete Lösung wurde aus dreifach umkristallisiertem „Kaliumphosphat einbasisch nach Sörensen", eine andere durch Verdünnen von „Phosphorsäurelösung 1·12 für analytische Zwecke" hergestellt. Beide Lösungen gaben gleiche Resultate.

Arsensäure. „Kaliumarseniat kristallisiert", dreifach umkristallisiert.

Pyrophosphorsäure. „Natriumpyrophosphat kristallisiert für analytische Zwecke" dreifach umkristallisiert.

Metaphosphorsäure. Natriummetaphosphat wurde durch Erhitzen von „Ammoniumnatriumphosphat zur Analyse" hergestellt. Die Schmelze wurde schnell abgekühlt (Analyse: 30·31; 30·04% P; Theorie: 30·42% P). Für die Versuche wurden stets neue Lösungen bereitet und darauf geachtet, dass der mit Salpetersäure versetzten Lösung sofort Silbernitrat und Ammoniak zugefügt wurde. Ebenso wurde bei Pyrophosphorsäure verfahren, um Hydrolyse zu Orthophosphorsäure zu vermeiden.

Der Gehalt der Lösungen wurde analytisch kontrolliert.

„Citronensäure kristallisiert für analytische Zwecke."

Aconitsäure vierfach umkristallisiert, aschefrei, schmelzpunktsrein.

Das ausfallende schwarze Silber ist sehr fein verteilt und wurde deshalb durch wiederholtes Durchgiessen durch das gleiche Filter gesammelt. Da der Niederschlag beim Behandeln mit reinem Wasser kolloid in Lösung geht, wurde er mit einer schwach ammoniakalischen Ammonnitratlösung (2·5% NH_4NO_3, 0·05% NH_3) gewaschen, sodann in Salpetersäure gelöst und seine Menge durch Titration mit 0·01 oder 0·1 norm. Ammonrhodanidlösung bestimmt. Schon nach fünfmaligem Waschen enthielt die Fällung nur noch minimale Mengen Phosphor (100 mg Niederschlag höchstens $^1/_{100}$ mg P), wodurch das Vorliegen einer festeren Adsorptionsverbindung Ag, H_3PO_4 ausgeschlossen erscheint. Zur Analyse wurde eine grössere Menge dieses Niederschlages im Dampftrockenschrank getrocknet, um ihn zusammenballen zu lassen, sodann mit reinem Wasser gewaschen und bei 120° zur Konstanz gebracht. 0·2698 g Substanz gaben 0·3567 g $AgCl$, entsprechend einem Silbergehalt von 99·50%.

Die Reaktionsgleichung (2) wurde bei Versuchen ohne und mit starkem H_3PO_4-Zusatz, also bei geringem Reaktionsumsatz, und bei Versuchen mit einem dem Wirkungsmaximum nahekommenden H_3PO_4-Zusatz geprüft. Im Niederschlag wurde das Silber wie üblich durch Rhodanidtitration bestimmt. Das Filtrat musste zur jodometrischen H_3PO_3-Bestimmung von $Ag^{\cdot}$ und NH_3 befreit werden, was auf folgende Weise erreicht wurde: ammoniakalisches Filtrat und Waschwässer wurden in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen und das ausfallende $AgCl$ abfiltriert. Dann wurde das Filtrat mit überschüssigem $NaOH$ versetzt (3 g $NaOH$) und auf dem Wasserbad bis zum völligen Verschwinden des NH_3 eingedampft. Ansäuern mit H_2SO_4, Versetzen mit überschüssigem $NaHCO_3$, jodometrische Bestimmung[1]).

H_3PO_3-Ausgangslösung. 5 cm³ Lösung → 18·73 cm³ J_2 0·1 norm.

Prüfung der Methode. 5 cm³ Lösung → 18·74; 18·74 cm³ J_2 0·1 norm.

Nr.	Reaktionsansatz					Silberabscheidung NH_4CNS 0·1 norm.	Erhalten gebliebene H_3PO_3, J_2 0·1 norm.	Summe CNS, J_2	Differenz zur Theorie in Proz.
	H_3PO_3 0·1873 m cm³	HNO_3 32%	H_3PO_4 0·3 m.	H_2O	$AgNO_3$ 0·3 norm.				
1	5·00	2	—	18·2	8·3	0·06	18·68	18·74	0
2	5·00	2	2·2	16·0	8·3	4·73	13·83	18·56	−1
3	5·00	2	13·3	4·9	8·3	0·30	18·46	18·76	0

[1]) A. Schwicker, Z. anal. Ch. 78, 103. 1929.

Mikroversuche.

Um den Einfluss kleiner Mengen Orthophosphorsäure nachzuweisen, müssen, wie aus den Resultaten der Arbeit folgt, kleine Mengen phosphorige Säure genommen werden.

Reagentien:

Silbernitratlösung: 3 cm³ 3 norm. $AgNO_3$ mit 1 Tropfen HNO_3, 32% versetzt.

H_3PO_3-Lösung: 1 cm³ enthält 45 γ H_3PO_3; H_3PO_4-Lösung: 1 cm³ enthält 3 γ H_3PO_4. Die Lösungen wurden in sorgfältig gereinigten Reagensgläsern gemischt und unter Schütteln mit 1%igem Ammoniak versetzt. Tropfgeschwindigkeit 1 Tropfen/sec, d. h. 2 cm³/min. Verschiedene H_3PO_4-Präparate gaben gleiches Ergebnis.

Nr.	$AgNO_3$ cm³	H_2O	H_3PO_4	H_3PO_3	Resultat
1	0·5	1·5	—	1	Lösung nicht von Wasser zu unterscheiden
2	0·5	0·5	1	1	sehr schwach bräunlich, jedoch bequem wahrnehmbar.

Zusammenfassung.

Salpetersaure Lösungen reiner phosphoriger Säure scheiden beim Versetzen mit Silbernitrat und anschliessendem Ammoniakalischmachen der Lösung nur geringe Silbermengen ab. Zusatz von Ortho-, Pyro-, Metaphosphorsäure, Arsen-, Citronen- oder Aconitsäure bewirkt eine stark vermehrte Silberabscheidung, während zahlreiche andere Säuren keine Wirkung zeigen. Das allen wirksamen Säuren Gemeinsame ist ihre hohe Basizität.

Die geprüften Säuren zeigen ein scharfes Maximum ihrer Wirksamkeit, indem hohe Konzentrationen keinen nennenswerten Einfluss auf die Silberabscheidung haben.

Näher untersucht wurde besonders der Einfluss der Orthophosphorsäure, wobei es sich zeigte, dass unter geeigneten Bedingungen schon 3 γ Orthophosphorsäure durch ihre katalytische Wirkung festzustellen sind, und dass beim Maximum der Silberabscheidung ein von Verdünnung und Temperatur weitgehend unabhängiges, festes Verhältnis der Menge der phosphorigen Säure zur zugefügten Orthophosphorsäuremenge besteht.

Steigende Mengen phosphoriger Säure bewirken bei konstant gehaltenen Orthophosphorsäurekonzentrationen gleichfalls eine durch ein Maximum hindurchgehende Silberabscheidung.

Es ist nicht gelungen, die beschriebenen Erscheinungen theoretisch zu deuten.

Zur Theorie der kathodischen Wasserstoffentwicklung.

Von

J. Hoekstra.

(Eingegangen am 31. 3. 33.)

Es wird gezeigt, dass die Durchrechnung der VOLMERschen Annahme einer Hemmung in der Ionenentladung zum Auftreten einer Art Grenzstrom führen muss.

Bekanntlich wird die elektrolytische Wasserstoffentwicklung zur Zeit in der Literatur nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet.

Während einerseits die Entladung als ungehemmt, die H_2-Bildung als gehemmt angesehen wird[1]), ist nach der Theorie von M. VOLMER[2]) gerade die Entladung gehemmt.

Obzwar die erstgenannte Theorie eine Stütze zu finden scheint in den Beobachtungen von BONHÖFFER, so ist sie doch nicht imstande, alle Einzelheiten der Wasserstoffüberspannung zu erklären[3]).

Aber auch gegen die VOLMERsche Theorie können meines Einsehens Bedenken zur Geltung gebracht werden, namentlich gegen die loc. cit.[4]) entwickelte Formel (10). Es erscheint mir schwer, diese Formel in Übereinstimmung zu bringen mit dem BOLTZMANNschen Verteilungssatz. Meiner Meinung nach verhält die Sache sich wie folgt:

Wenn zwei Phasen I und II im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, so ist im allgemeinen die Geschwindigkeit, womit Teilchen aus der Phase I mit höherer potentieller Energie in die Phase II mit niederer potentieller Energie übergehen, von dieser Energiedifferenz unabhängig; andererseits aber hängt die Geschwindigkeit des Überganges II—I davon in exponentieller Weise ab. Demzufolge muss entweder in VOLMERS Formel (8) (loc. cit.), für die Bildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffbeladung aus $H^{\cdot}$-Ionen:

$$Z_E = k_2 c_{+} \cdot e^{-\frac{\alpha E F}{R T}}$$

---

[1]) Vgl. J. HEYROVSKY, Trans. Farad. Soc. **19**, 692. 1924. P. HERASYMENKO, Z. Elektrochem. **34**, 129—136. 1928. P. HERASYMENKO, SLENDYK, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 123—139. 1930. KOBOSEW, NEKRASSOW, Z. Elektrochem. **36**, 529—544. 1930. [2]) ERDEY-GRUZ, VOLMER, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 203—213. 1930. [3]) Vgl. P. HERASYMENKO, SLENDYK (Z. physikal. Ch. (A) **149**, 123—139. 1930) über den Koeffizient *n* vor log *i* und auch LLOYD (Trans. Farad. Soc. **26**, 15—18. 1930) und BOWDEN (Trans. Farad. Soc. **24**, 473. 1928). [4]) Loc. cit., S. 210. ERDEY-GRÚZ, VOLMER, Z. physikal. Ch. **150**, 203—213. 1930.

oder in seiner Formel (9) für die Ionenneutralisation:

$$Z_H = k_3 c_H \cdot e^{+\frac{\alpha E F}{R T}}$$

der Term $e^{-\frac{\alpha E F}{R T}}$ bzw. $e^{+\frac{\alpha E F}{R T}}$ in Wegfall kommen. (In diesen Formeln ist

Z_E bzw. Z_H die betreffende Geschwindigkeit,

c_+ die Konzentration von H-Ionen in der Doppelschicht,

c_H die Konzentration von H-Atomen auf der Elektrodenoberfläche,

α der Teil der Potentialdifferenz Elektrode—Lösung, welcher von einem Ion noch überwunden werden muss, um aus der Doppelschicht in den adsorbierten Zustand zu geraten.

k_2 bzw. k_3 sind Konstanten, welche die vom Potential unabhängigen Hydratations- und Ionisationsenergien enthalten.)

Anders gesagt heisst dies: Wenn das Potential der adsorbierten H-Atome positiver ist als das in der Lösung, so hat der Wert der Potentialdifferenz keinen Einfluss auf die Ionisationsgeschwindigkeit; ist aber das erstgenannte Potential negativer, so gilt das gleiche für den Neutralisationsprozess.

Anstatt der Formel (10) kommt jetzt der Verteilungssatz:

$$C_H = k_4 c_+ \cdot e^{+\frac{\alpha E_r F}{R T}}.$$

Für $\alpha = 1$ ist dies die Nernstsche Formel, denn für diesen Fall, wo das Potential in der Doppelschicht und in der Lösung gleich sind, muss auch c^+, die Ionenkonzentration in der Doppelschicht, gleich der Ionenkonzentration in der Lösung sein.

Aber auch im allgemeinen scheint die Volmersche Annahme bei der Durchrechnung zu Schwierigkeiten zu führen, weil nach dieser Annahme in bestimmten Fällen eine Art Grenzstrom eintreten müsste, wenn die Polarisation ein bestimmtes Mass erreicht hat. Ist z. B. bei der Wasserstoffentwicklung durch Polarisation die potentielle Energie der $H^{\cdot}$-Ionen in der Lösung soweit gesteigert worden, dass dieselbe grösser ist als die der Wasserstoffionen (oder Atome) in der „Elektrodenoberfläche"—Phase, so kann weitere Polarisation die Übergangsgeschwindigkeit Lösung—Elektrode nicht weiter vergrössern. Dieses sei näher angegeben:

In der Doppelschicht wird ein Potentialfall auftreten. Nennen wir diesen E, und betrachten wir ein Ion von solchem Ladungszeichen, dass es eine kinetische Energie $Q_1 + EF$ aufweisen muss, damit es die Doppelschicht durchschreiten kann und entladen wird. In Q_1 ist

dabei die gesamte vom Potential unabhängige Energie, wie Ionisations-, Hydratations- und Kristallisationsenergie, zusammengefasst. E ist die absolute Potentialdifferenz und kann aufgeteilt werden in E_r, die absolute Gleichgewichts-Potentialdifferenz, und π, die Polarisation.

Es ist deutlich, dass wir also ein positives Ion betrachten, wenn die Elektrode im absoluten Sinne positiv gegen die Lösung ist; ein negatives aber, wenn die Potentialdifferenz umgekehrt verläuft.

Daher nennen wir in folgenden Ableitungen E, E_r und π immer positiv, wenn diese Grössen die Potentialdifferenz fest—flüssig vergrössern.

In der Annahme, dass Ionisation und Neutralisation die einzigen gehemmten Reaktionen bei der Elektrolyse sind, finden wir jetzt für die Neutralisationsgeschwindigkeit im vorliegenden Falle:

$$s_{\text{neutr}} = k_1 e^{-\frac{Q_1 + EF}{RT}} = k_1 \cdot e^{-\frac{Q_1 + E_r F + \pi F}{RT}} = k_1' e^{-\frac{\pi F}{RT}}.$$

Die Ionisationsgeschwindigkeit aber ist jetzt von der Potentialdifferenz unabhängig:

$$s_{\text{ionis}} = k_2'.$$

Für den Grenzfall $s_{\text{neutr}} = s_{\text{ionis}}$, was den Gleichgewichtszustand darstellt, also $\pi = 0$, ist jetzt zu folgern, dass $k_1' = k_2'$. In diesen zwei Konstanten sind zwar die Aktivitäten der Atome und Ionen an beiden Seiten der Grenzschicht enthalten, welche streng genommen nicht ganz vom Potential unabhängig sind; diese Abhängigkeit ist aber bei nicht zu grosser Verdünnung sehr geringfügig, weil ja angenommen ist, dass der Neutralisationsprozess gehemmt ist, und also die Atombeladung der Elektrode mit der Aktivität des Elektrolysenendproduktes in der Flüssigkeit im Gleichgewicht bleibt, während andererseits, unter anderem nach VOLMER[1]), die Ionenkonzentration in der Doppelschicht bei nicht zu grosser Verdünnung sich auch nur sehr wenig mit dem Potential ändert.

Es folgt jetzt aus $i = s_2 - s_1$ für π positiv und aus $i = s_1 - s_2$ für π negativ:

$$\pi \text{ positiv:} \quad i = k_1'\left(1 - e^{-\frac{\pi F}{RT}}\right), \qquad \text{(a)}$$

$$\pi \text{ negativ:} \quad i = k_1'\left(e^{-\frac{\pi F}{RT}} - 1\right). \qquad \text{(b)}$$

Dieses Resultat bedeutet, dass im allgemeinen aus der VOLMERschen Annahme keine logarithmische Stromdichte-Potentialkurve abzuleiten ist, denn obwohl es scheint, dass Formel (b), welche für

---

[1]) VOLMER, loc. cit., S. 210.

negatives π Geltung hat, für grössere Polarisationen eine logarithmische Kurve ergeben wird, hat diese Formel doch nur solange Geltung, als $E_r + \pi = E$ positiv ist. Wird jedoch $-\pi > E_r$, so wird der am Anfang dieser Ableitung gemachten Annahme, das Ion habe die Potentialdifferenz in der Grenzschicht zu überwinden, bevor es entladen werden könne, nicht mehr genügt. Dann aber ist nicht mehr der Neutralisationsprozess, sondern der Ionisationsprozess vom Potential abhängig, und es stellt sich heraus, dass jetzt:

für π positiv: $$i = k_1'\left(e^{-\frac{\pi F}{RT}} - 1\right), \qquad \text{(a')}$$

und für π negativ: $$i = k_1'\left(1 - e^{-\frac{\pi F}{RT}}\right). \qquad \text{(b')}$$

Es lässt sich noch bemerken, dass diese Formeln auch insoweit nicht der Wirklichkeit entsprechen, als $\frac{di}{d\pi} \neq 0$ für $\pi = 0$. Ein solcher, nicht asymptotischer, Anfang der Stromdichte-Potentialkurve ist äusserst selten und z. B. bei der Wasserstoffentwicklung nur an der Quecksilbertropfelektrode gefunden worden, wo die Erscheinung quantitativ aus kapazitativer Aufladung der Tropfen zu erklären war[1]).

[1]) P. Herasymenko, Slendyk, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 123—139. 1930.

Delft, März 1933.

Erwiderung auf vorstehende Notiz.

Von

M. Volmer.

Eingegangen am 24. 5. 33.

Die Redaktion gibt mir in dankenswerter Weise Gelegenheit, zur vorstehenden Notiz anschliessend Stellung zu nehmen. Es kann dies in knappester Form geschehen, da eine ausführliche Darlegung der Entladungstheorie der Überspannung (Vortrag gelegentlich der vorjährigen Moskauer Tagung) im Druck ist.

Der BOLTZMANNsche Verteilungssatz hat mit der Geschwindigkeit des Überganges von Teilchen aus einer Phase I in eine zweite Phase II im allgemeinen nichts zu tun. Ersterer enthält lediglich den Energieunterschied der Teilchen in den beiden Phasen. Letztere ist allein durch den Energieberg beim Übergang bestimmt. Ein solcher Energieberg, d. h. eine Aktivierungsenergie u und w für Hin- und Rückvorgang ist in unserer Theorie ausdrücklich angenommen worden. Er wird überhaupt in der Regel beim Übergang eines Teilchens aus einer Bindung in eine neue vorhanden sein. Nur wenn in der einen Phase das Teilchen frei ist, fehlt er: Kondensation eines idealen Dampfes. Dies Missverständnis beherrscht in der Hauptsache die Bemerkung von Herrn HOEKSTRA.

Der Faktor $\alpha = \frac{1}{2}$ ist — worauf FRUMKIN zuerst hinwies — willkürlich. Er hat die Annahme zur Voraussetzung, dass die mittlere Höhe des Energieberges zwischen dem hydratisierten Proton der Doppelschicht und dem Proton in der Metalloberfläche unabhängig vom Potential ist[1]). Die Theorie kann nur verlangen, dass $\alpha + \beta = 1$ ist und tritt damit mit keinem experimentellen Befund in Widerspruch im Gegensatz zu allen anderen Theorien.

Die Entladungstheorie der Überspannung ist sicherlich noch nicht vollkommen (vgl. insbesondere die wertvolle Ergänzung von FRUMKIN[2])). Es wird vor allem noch die physikalische Ursache des Energieberges zu klären sein. Ihre feste experimentelle Grundlage ist die Tatsache der weitgehenden Potentialunabhängigkeit der Polarisationskapazität, die unvereinbar mit allen anderen vorgeschlagenen Theorien ist.

---

[1]) T. ERDEY-GRUSZ und U. WICK, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 81. 1932.
[2]) A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 121. 1933.

Berlin, Mai 1933.

Über die Natur der aktiven Kohlen. II.

Von

E. Berl und L. Reinhardt.

(Mitteilung aus dem Chemisch-technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Eingegangen am 22. 5. 33.)

Die Frage, auf welche Ursachen die Aktivität aktiver Kohlen zurückzuführen ist, wird auf Grund von röntgenographischen Teilchengrössen- und Teilchenformbestimmungen an Aktivkohlen verschiedenster Herstellungsart und Aktivitätsgrades dahingehend beantwortet, dass die Aktivität einer Kohle durch Störungsstellen im Sinne SMEKALS[1]) und TAYLORS[2]) auf der Gesamtoberfläche des Kohleprimärteilchens hervorgerufen wird.

Will man die Frage nach der Natur des in den Aktivkohlen vorliegenden Kohlenstoffes beantworten, so muss man vorerst zwei Fragen klären. Es ist die räumliche Anordnung der Kohlenstoffatome, also die Modifikation des in den Aktivkohlen vorkommenden Kohlenstoffes zu ermitteln, und es muss entschieden werden, auf welche Ursache die Aktivität selbst zurückzuführen ist.

In der vorhergehenden Veröffentlichung[3]) konnten wir die erste Frage in folgender Weise beantworten:

Die hochaktiven Kohlen bestehen aus graphitischem und nicht aus amorphem Kohlenstoff.

Zum Beweis wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und röntgenographische Untersuchungen an Aktivkohlen verschiedenster Herstellungsart und Aktivitätsgrades herangezogen. Es wurde gezeigt, dass Leitfähigkeitsmessungen an Aktivkohlen die gleichen Werte, wie solche an Graphit, ergeben können. Somit war eigentlich schon nachgewiesen, dass in den Aktivkohlen graphitischer Kohlenstoff vorkommen muss, denn es wäre sehr eigenartig, wenn vollkommen ungeordneter amorpher Kohlenstoff die gleiche Leitfähigkeit besitzen würde, wie Graphit mit seinem, die elektrische Leitfähigkeit bevorzugenden Gitterbau. Eine vollständige Klärung dieser Frage konnten

---

[1]) SMEKAL, Z. Elektrochem. **35**, 567. 1929. [2]) TAYLOR, Z. Elektrochem. **35**, 543. 1929. [3]) BERL, ANDRESS, REINHARDT und HERBERT, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 273. 1932.

jedoch erst die röntgenographischen Untersuchungen erbringen. Die Röntgendiagramme aller Aktivkohlen zeigen das schon lange bekannte für feinverteilten Graphit typische Diagramm. Mit diesem Befund war gleichzeitig der Streit, ob es amorphen Kohlenstoff gibt oder nicht, im Sinne von SCHERRER[1]) und KOHLSCHÜTTER[2]) dahingehend entschieden, dass Diamant und Graphit die einzigen Kohlenstoffmodifikationen sind, dass Kohlenstoff in atomarer Form nicht existenzfähig ist und sich spontan zum Sechserring des Graphitgitters zusammenlagert. Es wurde jedoch nicht geklärt, ob die ungestörte Oberfläche des Graphitteilchens oder Störungsstellen im Gitterverband verantwortlich für die Aktivität einer Kohle zu machen sind. Der Behandlung dieser Frage gilt nun die vorliegende Arbeit. Die qualitative Betrachtung der Röntgendiagramme von Aktivkohlen, die aus Säureteer nach dem Verfahren von BERL und BURKHARDT[3]) hergestellt waren, zeigten, dass die Erhöhung der Aktivität der Kohlen mit einer Zerteilung des Graphitteilchens parallel zur Blättchenebene verbunden ist. Demnach ist also scheinbar die Höhe der Aktivität von Säureteerkohle eine Funktion der Zahl der aufeinanderliegenden Kohlenstoffschichten (siehe Tabelle 1).

In der Bestimmung der Teilchenformänderung, verbunden mit Aktivitätsmessungen bei verschiedener Behandlung von Aktivkohlen, sahen wir eine Möglichkeit, um Aussagen über die Oberflächenstruktur der Kohleteilchen machen zu können. Da bei diesen Untersuchungen die Grösse und die Form der Kohleprimärteilchen zu ermitteln sind, kann man nur die röntgenographische Teilchengrössen- und Formbestimmung anwenden, denn alle anderen Verfahren ergeben stets die Grösse der Sekundärteilchen und nicht jene der Primärteilchen. U. HOFMANN und WILM (loc. cit.) haben vor einiger Zeit die Ergebnisse gleichartiger Versuche veröffentlicht. Wie wir jedoch auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen können, ist die Annahme dieser Forscher, die Randatome mit ihren ungesättigten Valenzen seien allein die Träger der Aktivität, wohl nicht vollkommen richtig. Man muss vielmehr die Störungsstellen im Gitterbau der gesamten Oberfläche im Sinne SMEKALS und TAYLORS, wozu natürlich auch die Randatome zählen, verantwortlich für die aktiven Eigenschaften einer Kohle machen.

---

[1]) SCHERRER, Physikal. Z. **18**, 301. 1917. [2]) KOHLSCHÜTTER, Z. anorg. Ch. **105**, 34. 1918. [3]) BERL und BURKHARDT, Z. angew. Ch. **43**, 330. 1930.

Die röntgenographische Teilchengrössen- und Teilchenformbestimmung an Aktivkohlen.

Da Kohlenstoffpräparate bei einem Durchmesser von 0·45 mm die Röntgenstrahlen nicht merklich absorbieren, kann zur Bestimmung der Teilchenform und Teilchengrösse das von Brill verbesserte Laue-Verfahren zur Anwendung gelangen. Betreffs der Aufnahmetechnik, der Auswertung der Diagramme und der Durchführung der Berechnungen sei lediglich auf die Originalliteratur[1]) verwiesen. Kurz sei nur die Herstellung der Präparate beschrieben.

Die feinstgepulverte Kohle wurde mit möglichst wenig Gelatine angerührt und in diesem Zustand durch eine Düse von 0·45 mm Durchmesser gepresst. Das Trocknen der gepressten Kohlefäden geschah unter Spannung. Durch dieses Verfahren erhält man Präparate, die möglichst viel streuende Masse in der Volumeneinheit besitzen.

Grosse Schwierigkeit besteht in der Auswertung der Photometerkurven. Selbst Aufnahmen, die mit monochromatischer CuK_α-Strahlung angefertigt waren, zeigten einen starken Abfall des Grundschleiers mit zunehmendem Ablenkungswinkel. Die Interferenzmaxima überlagern sich der Grundschleierkurve, so dass man erst durch graphische oder rechnerische Ermittlungen die wahre Halbwertsbreite der Interferenz[2]) erhält. Damit kommen einige Fehlermöglichkeiten in die Auswertung der Diagramme. Um diese möglichst einzuschränken, wurden von jedem Präparat mehrere Aufnahmen angefertigt und ausgewertet, so dass fast alle angegebenen Werte Mittelwerte darstellen. Bevor auf die eigentlichen Versuchsergebnisse eingegangen wird, ist es angebracht, kurz die Grenzen der Untersuchungsmethoden festzulegen bzw. die Voraussetzungen zu besprechen, die erfüllt sein müssen, damit die von Laue und Brill abgeleiteten Formeln Gültigkeit besitzen.

Bei der Entwicklung der Formeln ist vorausgesetzt, dass in dem Präparat nur Kristalle einer bestimmten Grösse vorliegen. Dies ist jedoch gerade bei den Aktivkohlen wohl niemals verwirklicht. Man muss in jedem Falle mit einer gewissen Streuung der Teilchengrössen rechnen. Bei Anwendung einer Maxwellschen Verteilungsfunktion findet man, dass die wahre Teilchengrösse 35 % unter den berechneten Werten liegen müsste. Hengstenberg[3]) hat zeigen können, dass man

---

[1]) Brill, Z. Krist. **68**, 387. 1928; **72**, 398. 1929; **74**, 147. 1930; **75**, 217. 1930.
[2]) Siehe auch U. Hofmann, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 401. 1932. [3]) Hengstenberg, Mark: Physik und Chemie der Cellulose. Berlin 1932.

sehr wohl anstatt der unsymmetrischen MAXWELLschen, eine symmetrische GAUSSsche Verteilungsfunktion anwenden kann, und dass dann die wahren Teilchengrössen nur um einen geringen Betrag unter den berechneten Werten liegen. Man ersieht daraus, dass die ermittelten Teilchengrössen aller unserer Versuche die Durchschnittswerte vieler vorhandener Teilchen verschiedener Grösse wiedergeben.

Schwerwiegender ist jedoch die weitere Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Formeln. Danach müssen die zur Untersuchung gelangenden Teilchen vollkommen identisch sein. Dies bedeutet, dass sie keine Gitterfehler haben dürfen und gleiche Identitätsperiode besitzen müssen. Beide Faktoren bedingen eine Linienverbreiterung, die sich unkontrollierbar derjenigen Linienverbreiterung überlagert, die durch den Teilchengrösseneffekt hervorgerufen wird. Wie wir in der ersten Veröffentlichung bereits mitteilten, findet in der Tat eine Veränderung der Identitätsperioden mit abnehmender Teilchengrösse statt. Dies wurde späterhin von U. HOFMANN[1]) bestätigt. Bedenkt man, dass in jeder Kohle Teilchen verschiedener Grösse vorhanden sind, so muss man zugeben, dass ein Teil der Linienverbreiterung auf diesen Effekt zurückzuführen ist, und dass weiterhin gerade durch die geringe Grösse der Teilchen begünstigt, der Aktivierungsprozess bei den höchstaktiven Kohlen von über 1000 m^2/g C bedeutende Gitterstörungen hervorruft. Somit ist jedenfalls die Mehrzahl der Teilchen grösser als die berechneten Werte angeben, welche demgemäss nur die untere Grenze der mittleren Teilchengrösse darstellen. Infolgedessen ist es nicht angängig, die Teilchengrössen von Kohlen verschiedener Entstehungsgeschichte miteinander zu vergleichen, und aus geringen Teilchenformunterschieden weitgehende Schlüsse zu ziehen. Bei den vorliegenden Versuchen, und besonders gilt dies für die in einer folgenden Arbeit über den Aktivierungsprozess gemachten Teilchengrössenbestimmungen, wurde deshalb jede Versuchsreihe mit dem gleichen Ausgangsmaterial ausgeführt.

In der vorliegenden Abhandlung wurden Teilchenformbestimmungen an den verschiedensten Kohlesorten, wie Säureteerkohle, *T*-Kohle, inaktive und aktivierte Holzkohlen, Retortengraphit und Glanzkohlenstoff durchgeführt[2]). In der Tabelle 1 sind neben der Teilchenform die aus dieser berechnete Gesamtoberfläche der Teilchen,

---

[1]) U. HOFMANN, Z. physikal. Ch. (B) 18, 402. 1930. [2]) Der Glanzkohlenstoff wurde durch thermische Zerlegung von Äthylen hergestellt (siehe BERL und FORST, Angew. Ch. 44, 193. 1931).

die Oberfläche des Zylindermantels und der Basisflächen des zylindrisch gedachten Teilchens und die mittels Methylenblau gemessene aktive Oberfläche angegeben.

Die Kohleteilchen sind deshalb als zylindrisch gebaut anzusehen, weil durch die symmetrische, sechseckförmige Anordnung der Kohlenstoffatome keine bevorzugte Wachstumsrichtung in der Kohlenstoffatomschicht vorhanden sein kann.

Tabelle 1.

Kohlensorte	Teilchenform		Zylindermantel m²/g	Basis m²/g	Gesamtoberfläche m²/g		Zahl der *C*-Atome im Primärteilchen
	mc Å	*ma* Å			ber.	exp.	
Säureteerkohle .	13·5	17·2	810	515	1325	545	455
„	10·2	18·0	680	600	1280	850	428
„	[1]	17·0	500	1260	1760	1200	182
T-Kohle	17·0	13·7	1075	435	1510	290	348
Tannenholzkohle	13·6	17·2	810	515	1325	0	455
Buchenholzkohle aktiviert	13·6	21·2	710	555	1265	410	640
Birkenholzkohle aktiviert	10·0	15·3	765	665	1430	420	284
Retortengraphit	27·1	23·0	625	300	925	0	1400
Glanzkohlenstoff	13·5	23·0	550	480	1030	0	875

Man kann keine allzu weitgehenden Schlüsse aus der Teilchenform von Kohlen verschiedenster Entstehungsgeschichte ziehen, wie dies weiter oben ausführlich belegt wurde. Man sieht aber aus den in der Tabelle 1 angeführten Zahlen, dass die Aktivität nicht nur eine Frage des Aufteilungsgrades der Graphitteilchen sein kann, denn die Teilchengrösse der höchstaktivierten Säureteerkohlen und die der inaktiven Holzkohle unterscheiden sich nicht merklich voneinander. Weiterhin ist es nicht angängig, allein die Randatome der Kohleprimärteilchen als Träger der aktiven Eigenschaften des Kohlenstoffes anzusehen, denn die Messungen an Säureteerkohlen und *T*-Kohle zeigen, dass keine Proportionalität zwischen der Zylinderoberfläche und der gemessenen aktiven Oberfläche der Kohle in dem Sinne besteht, dass eine Kohle um so aktiver erscheint, je grösser der Zylindermantel ist. Wenn die Teilchengrösse und Teilchenform nicht allein

[1] Bei der Berechnung wird $mc = 3{\cdot}39$ Å angenommen, da Teilchen von 6·79 Å noch eine sichtbare Interferenz ergeben.

massgebend für die aktiven Eigenschaften einer Kohle sind, so muss die Aktivität durch eine besondere Anordnung der C-Atome hervorgerufen werden. Die im folgenden beschriebenen Versuche über die Teilchenformänderung beim Glühen der Aktivkohlen und die Behandlung von Kohlenstoff mit Kalium sollen den Beweis erbringen, dass die gesamte Kohlenoberfläche als Sitz der aktiven Eigenschaften anzusehen ist, und dass die Aktivität eine Eigenschaft der ungesättigten C-Atome ist, welche an Lockerstellen im Sinne SMEKALS und TAYLORS sitzen.

2. Die Temperaturbeständigkeit aktiver Kohlen.

Aus dem Schrifttum ist schon lange bekannt, dass Aktivkohlen durch Glühen ihre Aktivität verlieren, wobei die Abnahme der Aktivität abhängig ist von der Höhe der Glühtemperatur und der Glühdauer. RUFF[1]) hat die Veränderung des Röntgendiagrammes einer Aktivkohle während des Glühprozesses untersucht und hat festgestellt, dass die Verminderung der Aktivität mit einer Zunahme des Ordnungsgrades der Kohlenstoffatome verknüpft ist. Auf Grund der Vorstellung, die Aktivität sei eine Eigenschaft des amorphen oder stark ungesättigten Kohlenstoffes, erklärt er die Verringerung der Aktivität mit einer Einordnung der ungesättigten Kohlenstoffatome in das Graphitgitter, und die mit der Glühdauer und Höhe der Glühtemperatur verknüpfte Verschmälerung der Interferenzlinien mit einem Zusammenwachsen der, der Aktivkohle beigemischten, Graphitteilchen. Da RUFF bei diesen Versuchen keine Teilchenformbestimmungen ausgeführt hat, haben wir diese Versuche in der Hoffnung wiederholt, aus der Teilchenform und der gleichzeitig gemessenen Aktivitätsänderung während des Glühprozesses Auskunft über die Lage der aktiven Zentren zu erhalten. Insbesondere wurden die Teilchenformänderungen bei solchen Glühtemperaturen untersucht, bei welchen nur eine geringe Abnahme der Aktivität zu verzeichnen war. Denn nur in diesem Gebiet ist man in der Lage unterscheiden zu können, ob die Aktivität nur durch die ungesättigten Randatome oder auch durch aktive Zentren in der Blättchenebene des Graphitteilchens hervorgerufen wird. Sämtliche Glühversuche wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In der folgenden Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben.

---

[1]) RUFF, Kollch. Beih. **26**, 319. 1928.

Tabelle 2.

Kohlenart	Teilchenform		Oberfläche m^2/g
	mc Å	ma Å	
Säureteerkohle	10·2	13·7	850
Säureteerkohle 24 Stunden bei 1250° geglüht	10·2	17·2	830
T-Kohle	17·0	13·7	290
T-Kohle aschehaltig 1 Stunde bei 1200° geglüht	17·0	19·7	50
Aktivierte Birkenholzkohle	etwa 10·2	15·3	425
Aktivierte Birkenholzkohle 36 Stunden bei 1250° geglüht	„ 10·2	21·0	420

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, verändern Säureteerkohlen und aktivierte Holzkohlen bei 24- bzw. 36stündigem Erhitzen auf 1250° ihre Aktivität nicht merklich. Eine Ausnahme macht scheinbar eine mit Chlorzink aktivierte Torfkohle, deren Aktivität beim Glühen auf 1200° sich beträchtlich erniedrigt. Die folgende Tabelle 3 zeigt, dass diese Kohle im Gegensatz zu allen anderen Aktivkohlen bei 1200° ihre Aktivität praktisch vollkommen verloren hat. Wie nachgewiesen werden konnte, ist dieses verschiedene Verhalten der mit Chlorzink aktivierten Kohlen nur auf den Zinksalzgehalt der Asche zurückzuführen.

Tabelle 3.

Kohleart	Glühzeit in Stunden	Glühtemperatur °C	Aktivität m^2/g
T-Kohle	0	0	280
„	1	700	260
„	1	800	220
„	1	1000	150
„	1	1200	60

Entascht man eine solche *T*-Kohle vollständig, so verändert sich ihre Aktivität durch Glühen bei 1000° nicht. Diese Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit den Erfahrungen, die man beim Herstellungsprozess des künstlichen Graphits gesammelt hat, wobei man durch die Zugabe von Metalloxyden den Graphitierungsprozess katalytisch beschleunigen kann. Will man also eindeutige Ergebnisse bei den Unter-

suchungen der Glühbeständigkeit aktiver Kohlen erhalten, so hat man für deren vollkommene Aschefreiheit Sorge zu tragen.

Die Betrachtung der Teilchenformänderung ergibt, dass ein Zusammenwachsen von einzelnen Kohlenstoffschichten in Richtung der Blättchennormalen bei den angewandten Temperaturen nicht stattgefunden hat. Die Teilchen besitzen bei sämtlichen geglühten Präparaten in Richtung der c-Achse die gleiche Dimension, wie die der ungeglühten Kohlen. Anders liegen die Verhältnisse in Richtung des Blättchens selbst. Hier ist eine deutliche Teilchenvergrösserung zu verzeichnen. Nach den Versuchen von ARNFELT[1]) über die Teilchenformänderung bei der Teilchenvergrösserung von in Schichtengitter kristallisierten Verbindungen, war dieses Ergebnis zu erwarten. Die feste homöopolare Bindung der C-Atome in der Blättchenebene bevorzugt das Wachsen der Graphitteilchen in dieser Richtung. Es erfolgt eine bedeutend grössere Wachstumsgeschwindigkeit in der Blättchenebene, als in Richtung der Blättchennormalen, wo die einzelnen Kohlenstoffschichten nur durch schwache Kräfte zusammengehalten werden.

Welche Folgerung kann man nun aus diesen Versuchsergebnissen betreffs der Lage der aktiven Stellen ziehen?

Wären die ungesättigten Randatome des Kohleprimärteilchens allein als Sitz der aktiven Eigenschaften einer Kohle anzusprechen, so müsste bei einer Vergrösserung des Primärteilchens in Richtung der Blättchenebene die Aktivität mit der Teilchenvergrösserung abnehmen. Wie die Versuche an aktivierten Holzkohlen, Säureteerkohlen und entaschter Chlorzinkkohle gezeigt haben, konnte eine derartige Abhängigkeit zwischen Aktivität und Teilchengrösse nicht beobachtet werden. Somit müssen sowohl die Blättchenoberfläche als auch die Randatome für die aktiven Eigenschaften einer Kohle verantwortlich gemacht werden. Auch andere Versuchsergebnisse, wie Leitfähigkeitsmessungen und Elementaranalysen von Aktivkohlen lassen diesen Schluss als berechtigt erscheinen. Betrachtet man den speziellen Fall der mittels Chlorzink aktivierten Torfkohle, so findet man, dass diese nur eine geringe Leitfähigkeit für den elektrischen Strom besitzt, wie dies aus Tabelle 4 ersichtlich ist. Erst durch Erhitzen auf etwa 700°, wobei eine starke Entgasung zu beobachten ist, tritt eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf.

---

[1]) ARNFELT, Ark. Matematik 23, Nr. 2, 1932.

Tabelle 4.

Kohleart	Widerstand Ohm/m/mm²	Oberfläche m²/g
T-Kohle aschehaltig	$8 \cdot 10^5$	290
„ entascht	$2{\cdot}3 \cdot 10^5$	300
„ bei 700° geglüht .	$3 \cdot 10^3$	260
„ bei 1100° geglüht .	$1{\cdot}6 \cdot 10^2$	50

Eine Erklärung für diesen Effekt haben wir in der ersten Veröffentlichung[1]) gegeben, indem wir zeigen konnten, dass nicht die Zwischenlagerung von isolierenden Stoffen (Teerbestandteile) zwischen den einzelnen Teilchen die Leitfähigkeit bedeutend herabsetzt, sondern nur die Absättigung der Randatome der Kohleteilchen durch wasserstoff- und sauerstoffhaltige Gruppen, indem diese als Übergangswiderstände wirken.

Aus den Ergebnissen der Teilchenformbestimmung und der Elementaranalyse ist man weiterhin in der Lage, die Anzahl der Randatome zu berechnen, die bei gegebenem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der Kohlen abgesättigt sein müssen, unter der Annahme, dass wasserstoff- und sauerstoffhaltige Gruppen nur an den Randatomen sitzen. Diese Berechnungen sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5.

Kohleart	Teilchengrösse		Gesamtzahl *C*-Atome	Randatome	Elementaranalyse			Ungesättigte Randatome %	Oberfläche aus Randatomen ber.	Oberfläche mit Methylenblau best.
	mc Å	*ma* Å			*C*	*H*	*O*		m²/g	*C*
T-Kohle . .	17·0	13·7	350	110	97·4	2·5	0·1	8	80	290
Säureteerkohle . . .	10·2	17·2	430	105	98·9	1·0	0·1	52	335	850

Man ersieht hieraus, dass bei einer *T*-Kohle nur 8%, und bei der untersuchten Säureteerkohle 52% der Randatome ungesättigt sind. Diese Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass nicht nur die Randatome für die Aktivität einer Kohle massgebend sind, dass vielmehr auch die Atome in der Kohlenstoffschichtebene zur Aktivität bei-

[1]) Berl, Andress, Reinhardt und Herbert, loc. cit.

tragen müssen. Nimmt man an, was im weiteren Verlauf der Arbeit noch bewiesen werden soll, dass in der Blättchenoberfläche ebenfalls ungesättigte Kohlenstoffatome als aktive Zentren vorhanden sind, so kann man folgende Erklärung für die Abhängigkeit zwischen der Aktivität und der Glühtemperatur geben.

Bei Temperaturen zwischen 1000° und etwa 1500° findet hauptsächlich eine Vergrösserung der Kohleprimärteilchen in Richtung der Blättchenebene statt. Je nach der Teilchenform bzw. nach dem Betrag, den die Randatome zur Gesamtaktivität der Kohle beitragen, tritt eine mehr oder minder grosse Aktivitätsabnahme auf. Um eine aktive Kohle in eine vollkommen inaktive zu verwandeln, müssen jedoch neben den Randatomen auch die ungesättigten Kohlenstoffatome der in der Blättchenebene befindlichen aktiven Zentren abgesättigt werden[1]). Dies kann durch Zusammenwachsen der Kohleteilchen in Richtung der Blättchennormalen geschehen, dann aber auch durch Einordnen der ungesättigten Kohlenstoffatome in das Graphitteilchen unter vollkommener Ausfüllung der Oberfläche, so dass keine Stellen besonders hohen Absorptionspotentials in der Oberfläche vorhanden sind. Aus den hohen Temperaturen, die anzuwenden sind, um eine Kohle zu inaktivieren (etwa 2500° nach Ruff) und der unerheblichen Zunahme der Teilchengrösse in der *c*-Richtung beim Inaktivierungsprozess, ist wohl letzterer Erklärung die grössere Wahrscheinlichkeit zu geben. Das Einordnen der ungesättigten Kohlenstoffatome in das Kohleteilchen bedingt eine vollkommene Neuordnung der gesamten Kohlenstoffatome im Teilchen selbst. Um diesen Platzwechsel zu ermöglichen, benötigen die Atome eine erhebliche Schwingungsenergie, also eine hohe Glühtemperatur.

3. Die Kaliumbehandlung von Kohlen.

Die im vorhergehenden beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen, dass die Blättchenebene und die Randatome der Prismenfläche als Sitz der aktiven Eigenschaften einer Kohle anzusprechen sind. Man erhielt jedoch keine Aussage darüber, ob van der Waalssche Kräfte der vollkommen ungestörten Oberfläche der Primärteilchen, oder ob Störungsstellen, die durch Korrosion während des Aktivierungsprozesses entstanden sind, die Aktivität des Kohlenstoffes bedingen. Um

[1]) Bei der Hydrierung von Kohlen (siehe Berl und Bemmann, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 71. 1932) wurde durch Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Stellen die Aktivität von aktiven Kohlen stark herabgesetzt, ja sogar völlig vernichtet.

iese Frage zu klären, greifen wir auf die in der ersten Veröffentchung[1]) beschriebenen Versuchsergebnisse zurück. Es zeigt sich, ass die Aktivität einer Säureteerkohle um so höher gefunden wurde, e grösser der Unterteilungsgrad der Kohleteilchen parallel zur Blätthenebene war. Wären die ungestörten, vollkommen regelmässig ausebildeten Blättchenebenen der Kohleprimärteilchen allein massgebend ür die Aktivität des Kohlenstoffes, dann müsste eine Aufteilung der Primärteilchen parallel zur Blättchenebene Aktivität oder Aktivitätserhöhung hervorrufen. Im folgenden werden nun Versuche beschrieben, die zu einer Unterteilung der Graphitteilchen führten:

Schon Lowry[2]) hat diesbezügliche Untersuchungen ausgeführt, indem er inaktiven Graphit durch Bildung von Graphitsäure und nachherige Explosion derselben in aktiven Kohlenstoff überführte. Diese Reaktion des Graphits lässt sich aber nicht zum Beweise heranziehen, ob Störungsstellen oder die ideale Oberfläche für die Aktivität einer Kohle ausschlaggebend sind. Es wird durch die Wirkung vorhandenen Sauerstoffes Korrosion der Teilchen auftreten, auch kann durch die Heftigkeit der Reaktion eine weitgehende Zerteilung der Graphitkristallite nach allen Richtungen hervorgerufen werden, so dass neben der Bildung von Korrosionsstellen in der Blättchenoberfläche auch eine Vermehrung der Randatome eintritt.

Durch Kaliumeinlagerung und nachfolgende Zerstörung der gebildeten Graphitkaliumverbindung durch Behandeln mit Wasser wird ein Weg gewiesen, der ohne Korrosion des Kohlenstoffes zu einer Aufteilung der Graphitteilchen führt.

Nach Fredenhagen und Wellmann[3]) bilden Graphit und Kalium gittermässig gebaute Einlagerungsverbindungen mit der stöchiometrischen Formel C_8K. Im Gitteraufbau wechseln Kohlenstoff- und Kaliumschichten ab. Durch die Einlagerung des Kaliums wird der Abstand zweier Kohlenstoffebenen vergrössert, so dass die Identitätsperiode von 6·79 Å auf 7·76 Å wächst. Mit der durch die Einlagerung verbundenen Gittererweiterung werden die ohnedies schon schwachen Bindungskräfte zwischen den Kohlenstoffschichten noch verringert, ja vielleicht sogar aufgehoben, so dass mit dem Herausnehmen der Kaliumatome ein Zerfall der Graphitteilchen verknüpft ist. Schon Wellmann beobachtete diesen Aufspaltungseffekt beim Heraus-

[1]) Berl, Andress, Reinhardt und Herbert, loc. cit. [2]) Lowry, J. physical Chem. **32**, 1524. 1928. [3]) Fredenhagen und Wellmann, Diss., Greifswald 1930.

destillieren des Kaliums aus dem Graphitgitter. Bei diesen Versuchen wurden keine Teilchenformbestimmungen nach LAUE-BRILL, sondern nur Teilchengrössenmessungen nach dem Verfahren von SCHERRER[1]) durchgeführt. Die SCHERRERschen Berechnungen besitzen nur unter Annahme eines kubischen Teilchens und für Röntgenstrahlen vollkommen undurchlässigen Substanzen Gültigkeit. Sie können nicht für die Teilchengrössenbestimmung an in Schichtengittern kristallisierenden Körpern, wozu auch Graphit gehört, zur Anwendung gelangen.

In der vorliegenden Arbeit sind nochmals Teilchenformbestimmungen an mit Kalium behandeltem Graphit durchgeführt worden. Um den Aufspaltungseffekt zu vergrössern, wurde das Kalium mehrmals ab- und zudestilliert und die resultierende Graphitkaliumverbindung mit Wasser zerstört. Durch den zwischen den Kohlenstoffschichten entwickelten Wasserstoff werden die Ebenen in weitaus grösserem Masse aufgespalten als bei einfachem Abdestillieren der Kaliumschichten. Die dabei auftretenden Kräfte lösen wohl die schwachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomschichten, sie reichen aber nicht aus, um die homöopolaren Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen in den einzelnen Kohlenstoffebenen aufzuheben. Somit wird nur eine Aufspaltung der Kohlenstoffteilchen parallel zur Blättchenebene herbeigeführt. Eine Aufteilung der Blättchenebenen selbst, wie sie durch die Arbeitsweise nach LOWRY erfolgte, kann nicht eintreten.

Ausführung der Versuche.

Der zur Untersuchung gelangende Kohlenstoff wurde auf das beste gereinigt und bei etwa 200° mit Kalium behandelt. Wie schon FREDENHAGEN und SUCK[2]) festgestellt haben, ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kalium und Kohlenstoff je nach der zur Untersuchung gelangenden Kohlenstoffart sehr verschieden. Je grösser der Unterschied zwischen den spez. Gewichten von Kalium und dem zu behandelnden Kohlenstoff ist, desto schlechter wird dieser benetzt, desto länger dauert infolgedessen die Reaktionszeit. Damit die Sicherheit vorhanden ist, dass eine Einlagerung des Kaliums in das Graphitgitter stattgefunden hat, destilliert man das Kalium öfters ab und zu und lässt schliesslich nach dem letztmaligen Hinzudestillieren das Kalium längere Zeit auf die Kohle einwirken. Nach dem Erkalten

[1]) SCHERRER in ZSIGMONDY, Lehrbuch der Kolloidchemie, 4. Aufl., 1924.

[2]) FREDENHAGEN und SUCK, Diss., Greifswald 1928.

des Kaliumgemisches wird dieses unter Beachtung der nötigen Sicherheitsmassnahmen in Wasser gegeben. Um mit den so vorbehandelten Kohlen einwandfreie Versuchsergebnisse zu erhalten, mussten diese aufs Sorgfältigste von Alkalispuren befreit werden. Wie in einer späteren Veröffentlichung gezeigt wird, ist die Oberflächenmessung mittels Adsorption von Methylenblau weitgehend vom p_H-Wert abhängig. Die Reinigung der Kohlen geschah deshalb durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure und Flusssäure, nachherigem Auskochen mit Ammoniak und destilliertem Wasser, und nochmaligem Glühen auf 900°.

Versuchsergebnisse.

In der folgenden Tabelle 6 sind die Teilchenformänderungen durch Kaliumbehandlung an verschiedenen Kohlen, wie Graphit, inaktiver Holzkohle und hochaktiver Säureteerkohle wiedergegeben. Weiterhin werden die durch Methylenblauabsorption gemessenen aktiven Oberflächen angegeben.

Tabelle 6.

Kohleart	Teilchenform		Oberfläche m^2/g
	mc Å	*ma* Å	
Graphit	300	etwa 2000	0
Graphit mit Kalium behandelt	50	„ 2000	0
Tannenholzkohle	13·6	17·2	0
Tannenholzkohle mit Kalium behandelt	10·3	17·2	0
Säureteerkohle	10·2	18·0	850
Säureteerkohle mit Kalium bebehandelt	schlecht messbar	17·8	870

Betrachtet sei zunächst die durch Kaliumbehandlung hervorgerufene Teilchenformänderung. An Aktivkohlen und Holzkohlen lässt sich der Aufspaltungseffekt mit nicht allzugrosser Genauigkeit vermessen, da die (0 0 2)-Interferenz infolge der kleinen Teilchen sehr stark verbreitert ist und im Gebiet des stärksten Abfalles des Grundschleiers liegt. Es wurde deshalb die durch Kaliumbehandlung hervorgerufene Teilchenformänderung eingehend an Graphit untersucht. Dieser ergibt neben einem klaren, gut zu photometrierenden Diagramm infolge der beträchtlichen Ausdehnung der Teilchen in Richtung der Blättchennormalen den grössten Aufspaltungseffekt.

Bei einer der untersuchten Graphitproben war eine sechsfache Unterteilung der Primärteilchen zu verzeichnen. Wie aus Tabelle 6 weiterhin zu ersehen ist, kann auch an Holzkohlen und hochaktiver Säureteerkohle ein in diesem Sinne gehender Effekt vermerkt werden. Die Teilchenformänderung in Richtung der Blättchenebene selbst lässt sich nur an der Säureteerkohle und der Holzkohle verfolgen, weil die Dimension der Graphitblättchen ausserhalb der Messgrenze liegt. Da man der Vermessung der Halbwertsbreite der (1 1 0)- und (3 1 0)-Interferenz die grösste Genauigkeit zuschreiben kann, ist durch die in der Tabelle 6 angeführten Versuchsergebnisse der einwandfreie Beweis erbracht, dass die Kaliumbehandlung eine Aufspaltung der Kohleteilchen parallel zur Blättchenebene zur Folge hat, dass aber eine merkliche Zerteilung der Blättchenebene selbst nicht stattfindet. Der Einfluss der Kaliumbehandlung auf inaktiven Kohlenstoff macht sich besonders beim Aktivierungsprozess bemerkbar. Aktiviert man Holzkohle vor und nach der Behandlung mit Kalium, so findet man, dass die mit Kalium behandelte Kohle eines geringeren Abbrandes bedarf, um die gleiche Aktivität zu ergeben, wie eine unbehandelte Kohle. Fernerhin unterscheiden sich beide Kohlenarten wesentlich in der Aktivierungszeit, die erforderlich ist, um bei gleichen Aktivierungsbedingungen den gleichen Abbrand zu ergeben. Diese Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Betreffs der genaueren Auswertung der Versuche sei auf die folgende Arbeit über die Wirkungsweise der Aktivierungsverfahren verwiesen. Es sei nur bemerkt, dass die höhere Aktivität einer mit Kalium vorbehandelten Kohle bei gleichen Aktivierungsbedingungen und gleichem Abbrand nur auf die Zerteilung der Kohleprimärteilchen zurückzuführen ist, während die verschiedenen Aktivierungszeiten eine Folge der Zerteilung der Sekundärteilchen sind.

Tabelle 7.

Aktivierung von Kohle mittels Kohlendioxyd.

Aktivierungszeit		Abbrand
Ausgangskohle Stunden	Ausgangskohle mit *K* vorbehandelt Minuten	Prozent
2	15	60
3	20	70
4	25	80

Die Ergebnisse der Oberflächenmessung zeigen nun, dass durch die Kaliumbehandlung eine inaktive Kohle nicht in eine aktive umgewandelt werden kann. Auch ist die Stärke der Aktivität einer Kohle durch eine derartige Behandlung nicht zu beeinflussen. Demnach ist die Aktivität einer Kohle nicht allein auf die VAN DER WAALSschen Kräfte der Blättchenoberfläche zurückzuführen. Es müssen infolgedessen erst durch Korrosion Gitterstörungsstellen, d. h. ungesättigte Kohlenstoffatome, in der Oberfläche geschaffen werden, um eine inaktive Kohle in eine aktive überzuführen.

In diesem Sinne sind auch die Versuche von WOLFF und RIEHL[1]) zu erklären. Es kann Adsorption von Emanation nur an den Rändern der Graphitblättchen stattfinden, da bei nichtaktiviertem Kohlenstoff nur an diesen Stellen ungesättigte Kohlenstoffatome vorhanden sind. Diese Versuche bestätigen also die Auffassung, dass ungesättigte Kohlenstoffatome die Träger der aktiven Eigenschaften sind. Die Verhältnisse, die am makroskopischen Graphiteinkristall vorliegen, können aber nicht zum Beweise dafür herangezogen werden, dass auch in den Aktivkohlen nur an den Randatomen Adsorption stattfinden kann.

Zusammenfassung.

Fasst man alle im vorstehenden dargelegten Versuchsergebnisse zusammen, dann kann man die Frage, auf welche Ursachen die Aktivität einer Kohle zurückzuführen ist, folgendermassen beantworten:

1. Die aktiven Eigenschaften einer Kohle werden nicht durch die kristallographisch vollkommen ausgebildete und ungestörte Oberfläche der Graphitprimärteilchen hervorgerufen. Sie sind vielmehr bedingt durch das Vorhandensein von Störungsstellen im Sinne SMEKALS und TAYLORS, also durch ungesättigte Kohlenstoffatome in der gesamten Oberfläche der Kohleprimärteilchen, deren Bildung die Aufgabe der verschiedenen Aktivierungsprozesse ist.

2. Je nach der Teilchenform tragen die Randatome oder die Störungsstellen in der Blättchenebene in verschiedenem Masse zur Aktivität bei.

3. Die Stärke der Aktivität wird nur durch die Anzahl der ungesättigten Kohlenstoffvalenzen im Kohleteilchen bedingt.

4. Die höchstaktivste Kohle muss demnach aus freien Kohlenstoffatomen, also aus amorphem Kohlenstoff bestehen. Da dieser

[1]) WOLFF und RIEHL, Angew. Ch. 24, 401. 1932.

aber aus energetischen Gründen nicht existenzfähig ist, muss man zwecks Herstellung aktiver Präparate auf künstlichem Wege durch den Aktivierungsprozess ungesättigte Kohlenstoffatome in der Oberfläche der Kohleprimärteilchen erzeugen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie der Lurgi-Gesellschaft für Wärmetechnik sind wir für die Überlassung von wertvollen Apparaturen zu ergebenstem Danke verpflichtet.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde dadurch ermöglicht, dass Herr Dr. Brill (I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Oppau) die Freundlichkeit hatte, einen Teil der Photometerkurven anzufertigen und uns mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Wir sind deshalb Herrn Dr. Brill zu besonderem Danke verpflichtet. Dem Leiter des Physikalischen Institutes, Herrn Prof. Dr. Rau, gebührt für die Zurverfügungstellung seines Photometers ebenfalls herzlichster Dank.

Die Umwandlung von festem NH_4Cl bei ungefähr -30°.

Von

A. Smits und C. H. MacGillavry.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 33.)

Mit dem Zweck, die Art der Umwandlung des NH_4Cl bei ca. -30° festzustellen, wurde das NH_4Cl zwischen -16° und -39° dilatometrisch untersucht. Es ergab sich, dass der grösste Teil der Umwandlung sich innerhalb weniger hundertstel Grad abspielt; jedoch liegt diese sprungweise Volumenänderung beim Aufwärmen nicht bei derselben Temperatur wie beim Abkühlen. Es wird diskutiert, wie ein solches hystereseartiges Verhalten bei gewöhnlichen polymorphen Umwandlungsvorgängen vorkommen könnte, und geschlossen, dass es sich hier nach aller Wahrscheinlichkeit um eine heterogene Umwandlung handelt, die bei niedrigeren Temperaturen in der homogenen Phase vorbereitet wird.

1. In der Theorie der Komplexität der Phasen wird angenommen, dass jede Phase eines sogenannten einfachen Stoffes komplex ist, das heisst aus verschiedenen zu einem inneren Gleichgewicht führenden „Molekülarten“ besteht. Es wurde betont, dass der Ausdruck „verschiedene Molekülarten“ möglichst breit aufzufassen sei, sodass die Differenzen erstens aus Konfigurationsverschiedenheiten verschiedener Feinheit bestehen können, welche von den gröberen, wie bei den Polymeren, bis zu den feinsten Isomerieverschiedenheiten wie z. B. beim Wasserstoff wechseln.

Zweitens können sie, bei gleicher Konfiguration, Verschiedenheiten in der inneren Energie besitzen, wie z. B. bei $NaNO_3$[1]) gezeigt wurde, und wahrscheinlich auch bei den Ammoniumhaloiden der Fall ist. Alle diese verschiedenen Molekül- oder Atomzustände, „Molekülarten“ genannt, sind die Pseudokomponenten des sogenannten einfachen Stoffes.

Die Komplexität der Phasen eines solchen Stoffes ist nach der Theorie der Allotropie der Grund für die allgemeine Erscheinung der Allotropie, und die Rolle, welche die Pseudokomponenten dabei spielen, ist, abhängig von ihrer Art, von sehr verschiedener Bedeutung[2]).

---

[1]) J. M. Bijvoet und J. A. A. Ketelaar, J. Am. chem. Soc. **54**, 625. 1932.

[2]) Die Bemerkung (Z. physikal. Ch. **155**, 154/155. 1931), dass bei Pseudokomponenten eine Verschiedenheit in den Bewegungsarten mit einem Konfigurationswechsel verbunden sein muss, ist nicht richtig.

Eine Umwandlung in der festen Phase, wie sich diese bei Enantiotropie einstellt, tritt nach diesen Anschauungen auf, wenn die Pseudokomponenten in dem festen Zustand eine unterbrochene Mischkristallreihe geben. Es muss hier mit Nachdruck betont werden, dass ebenso wie in einem echten binären System von isomorphen Komponenten eine unterbrochene Mischkristallreihe auftreten kann, dies auch bei einem pseudobinären System von isomorphen Pseudokomponenten vorkommen kann.

Zeichnen wir nun von der Pseudo-T-X-Figur nur den unteren, das Entmischungsgebiet enthaltenden Teil, Fig. 1, so geben die schwergezogenen Linien eine mögliche Lage des unären Systems an. b und c sind die beim Umwandlungsgleichgewicht koexistierenden Phasen, welche, wenn die Pseudokomponenten isomorph sind, ebenfalls isomorph sein werden.

Es scheint vorzukommen, dass die Lage des inneren Gleichgewichtes sich in der Umgebung der Umwandlungstemperatur stark

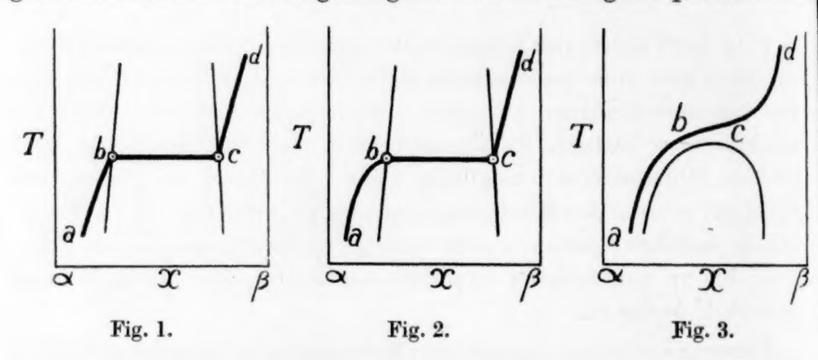


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

mit dieser ändert; in diesem Fall werden die Linien ab und cd ziemlich stark gekrümmt sein; wenn die Krümmung so ist, wie in der Fig. 2 angegeben, dann lässt sich daraus eine gewisse Vorbereitung für den grossen Sprung bei der heterogenen Umwandlung ablesen. Selbstverständlich wird jede Temperaturfunktion, die von der Lage des inneren Gleichgewichtes abhängig ist, einen ähnlichen Verlauf haben wie diese Linie zeigt.

Es wurde auch schon darauf hingewiesen, dass, wenn das Mischkristallentmischungsgebiet einen kritischen Punkt enthält, so dass oberhalb dieses Punktes eine kontinuierliche Mischungsreihe auftritt, die Linie des inneren Gleichgewichtes in dem festen Zustand um den Gipfel des Entmischungsgebietes laufen kann, wie in Fig. 3 angegeben

ist. In diesem Fall tritt also im unären System über ein gewisses Temperaturgebiet wohl eine starke kontinuierliche Änderung der Lage des inneren Gleichgewichtes in der festen Phase, aber keine neue Phase, und also kein Umwandlungsgleichgewicht auf[1]).

Es muss hier noch darauf hingewiesen werden, dass die hier gegebenen *T-X*-Figuren, ebenso wie so viele andere, welche Phasenumwandlungen darstellen, im Experiment im allgemeinen nicht streng realisiert werden können. Um dies einzusehen, wollen wir uns überlegen, wie eine polymorphe Umwandlung stattfindet. Es ist bekannt, dass eine Modifikation eines Stoffes lange Zeit unverändert aufbewahrt bleiben kann in einem Temperaturgebiet, wo diese Modifikation instabil ist. Fügt man jedoch eine Spur der stabilen Modifikation zu, so tritt im allgemeinen die Umwandlung ein und schreitet fort mit einer Geschwindigkeit, die (wenigstens in der Nähe des Umwandlungspunktes) zunimmt, je weiter die Temperatur von der Gleichgewichtstemperatur entfernt ist. Beim Umwandlungspunkt ist diese Geschwindigkeit Null, da ja die beiden Modifikationen bei dieser Temperatur stabil sind. Aber auch ein wenig ober- und unterhalb dieser Gleichgewichtstemperatur kann die Umwandlungsgeschwindigkeit, wenn auch nicht mathematisch exakt Null, doch so verschwindend klein sein, dass es für das Experiment auf dasselbe hinauskommt. So fanden z. B. Cohen und van Eyk[2]) beim Zinn, dass bei 15° und 17° innerhalb 11 bzw. 23 Stunden keine Verschiebung im Mengenverhältnis der beiden Modifikationen auftritt, während sie für den Umwandlungspunkt auf Grund von elektromotorischen Messungen 20° angeben. Hier scheint also die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Nähe des Umwandlungspunktes Null zu sein und bei weiterer Entfernung von der Gleichgewichtstemperatur anfänglich äusserst langsam zuzunehmen. Erst bei grösserer Entfernung vom Umwandlungspunkt fängt sie ziemlich plötzlich an viel rascher zu steigen[3]). Diese Form der Geschwindigkeitskurve in der Nähe der Umwandlungstemperatur, die in Fig. 4 schematisch angegeben ist, scheint typisch für die Umwandlung einer festen Phase in eine andere zu sein[4]). Würde man in einem solchen Fall etwa das Volumen als Temperaturfunktion bestimmen, so würde man eine hysteresartige Figur finden, z. B. wie in Fig. 5 angegeben.

[1]) Siehe die „Theorie der Allotropie". [2]) Cohen und van Eyk, Z. physikal. Ch. **30**, 601. 1899. [3]) Cohen, Z. physikal. Ch. **33**, 57. 1900. [4]) Siehe auch Early und Lowry, J. chem. Soc. London **115**, 1387. 1919.

Es ist aber möglich, dass bei vielen anderen Stoffen die Umwandlungsgeschwindigkeit viel rascher steigt; dann kann das Gebiet unmessbar kleiner Geschwindigkeit sogar vollkommen von Ungenauigkeiten in der Temperaturbestimmung verdeckt werden. Jedoch wird man auch in diesem Fall annehmen müssen, dass die Temperatur, bei der Modifikation I sich auch bei sehr kleiner Geschwindigkeit in II umsetzt, etwas verschieden sein muss von der Temperatur, bei der die entgegengesetzte Umwandlung stattfindet. Ob diese Temperaturdifferenz der Messung zugänglich ist, hängt, wie gesagt, von dem Verlauf der Umwandlungsgeschwindigkeitskurve ab. In durchaus den meisten Fällen, z. B. bei den Schmelzgleichgewichten, wird man unter

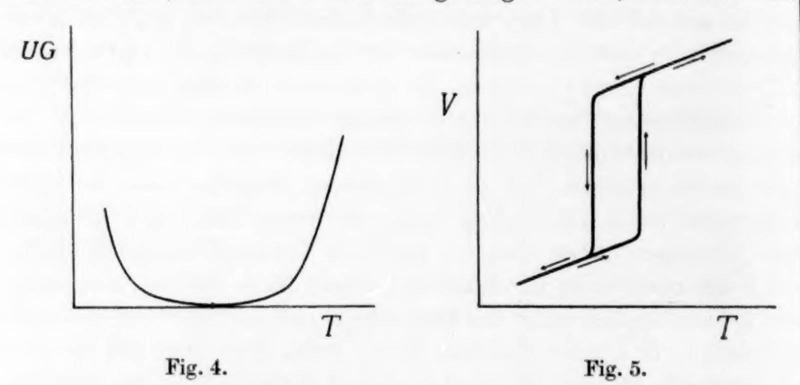


Fig. 4. Fig. 5.

unärem Verhalten bei der üblichen Genauigkeit der Temperaturbestimmung nichts davon bemerken. In anderen Fällen wird man durch längeres Stehenlassen bei konstanter Temperatur das Gebiet der scheinbaren Hysterese in engere Grenzen einschränken können[1].

Wenn man beabsichtigt durch äusserst genaue Bestimmungen darzutun, ob ein heterogener oder homogener Umwandlungsvorgang vorliegt, so kann es nützlich sein sich diese Möglichkeiten zu überlegen.

2. In der letzten Zeit sind bei einigen Stoffen Umwandlungen gefunden worden, welche, von niederen Temperaturen kommend, anfangs über ein ziemlich grosses Temperaturgebiet deutlich kontinuierlich verlaufen, und schliesslich ziemlich plötzlich innerhalb eines kleinen Temperaturgebietes sich mit stärkerem Umsatz zu vollenden scheinen. Es handelt sich hier um zwei einander folgende interessante Erscheinungen. Eine kontinuierliche Umwandlung in der festen Phase

[1]) Early und Lowry, loc. cit. Cohen und Kooy, Z. physikal. Ch. **109**, 81. 1924.

ist speziell im Sinne der Theorie der Allotropie immer sehr wichtig und, wenn ein solcher kontinuierlicher Prozess, wie hier, in einem sehr starken Umsatz endet, so ist es für diese Betrachtungsweise ein sehr lockendes Problem zu untersuchen, ob auch dieser starke Umsatz kontinuierlich stattfindet oder in Wirklichkeit diskontinuierlich verläuft und also eine Phasenumwandlung ist.

Simon, v. Simson und Ruhemann[1]) haben ein solches Verhalten bei dem Studium der spezifischen Wärme von NH_4Cl, NH_4Br und NH_4J gefunden. Beim NH_4Cl wurde von ungefähr —50° an ein anomaler Anstieg gefunden, welcher allmählich steiler wird und bei —30·4° ein sehr scharfes Maximum erreicht. Oberhalb —30° sinkt die spezifische Wärme dann aber wieder sehr schnell. Der grösste Teil der Umwandlung scheint also innerhalb eines Temperaturintervalles von wenigen Graden stattzufinden.

Simon und Bergmann[2]) massen den linearen Ausdehnungskoeffizient des NH_4Cl und fanden hierbei einen ähnlichen Verlauf wie bei der spezifischen Wärme, nämlich anfangs ein langsamer, darauf ein rascher Anstieg, dann ein Abfallen des gemessenen Wertes um schliesslich wieder einen normalen Wert zu erreichen.

Bridgman[3]) bestimmte die Längenänderung eines Stabes von NH_4Cl und NH_4Br als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen. Beim NH_4Br fand er einen sehr deutlichen Sprung in dieser Längenänderung, und er bemerkt dabei, dass der Übergang hier „practically indistinguishable from an ordinary polymorphic transition" ist. Beim NH_4Cl fand er jedoch eine viel weniger deutliche Umwandlung.

Hettner und Simon[4]) bestimmten die Ultrarotabsorption des NH_4Cl bei Benutzung einer bestimmten Frequenz bei verschiedenen Temperaturen (Isochromaten) und fanden einen Knick bei —30°. Dieses Resultat ist in der letzten Zeit von Pohlman[5]) bestätigt worden und weist auf die Möglichkeit einer diskontinuierlichen Umwandlung.

Schon vor 3 Jahren hat Smits[6]) darauf hingewiesen, dass man sehr stark den Eindruck bekommt, dass $\frac{dQ}{dT}$ bei NH_4Cl, NH_4Br und

[1]) Simon, v. Simson und Ruhemann, Ann. Physik **68**, 241. 1922. Z. physikal. Ch. **129**, 339. 1930. [2]) Simon und Bergmann, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 255. 1930. [3]) Bridgman, Physic. Rev. **38**, 182. 1931. [4]) Hettner und Simon, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 293. 1928. [5]) Pohlman, Z. Physik **79**, 394. 1932. [6]) Smits, Physikal. Z. **31**, 376. 1930.

NH_4J bei einer bestimmten Temperatur bis zu unendlich ansteigt, welches auch notwendig sein würde, wenn bei dieser Temperatur eine Phasenumwandlung stattfindet. Wie SIMON, SIMSON und RUHEMANN selbst bemerken, wurde von ihnen über das Temperaturgebiet der maximalen Umwandlung herübergemessen. Bei dieser Arbeitsweise wird man aber, auch wenn es in der Tat ein Umwandlungspunkt gibt, statt einer ins unendliche laufenden Kurve doch eine Kurve mit einem Maximum finden.

Wenn der Eindruck richtig ist, dass es sich hier um eine diskontinuierliche Umwandlung handelt, so würde dieser Umwandlungspunkt von besonderem Interesse sein, weil die Röntgenanalyse unterhalb und oberhalb −30° keinen Unterschied in der Gitterstruktur aufweisen konnte[1]). Nach der Theorie der Allotropie kann aber ein Umwandlungspunkt auch dann auftreten, wenn die Phasen isomorph sind.

Um die Art der Umwandlung eines Stoffes wie NH_4Cl zu finden, ist es notwendig eine physikalische Grösse bei verschiedenen Temperaturen bis möglichst dicht an die Grenze der starken Umwandlung mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Dazu ist es geboten, nicht, wie SIMON und BERGMANN oder HETTNER und SIMON bei langsam steigender oder sinkender Temperatur zu messen, sondern statisch zu arbeiten.

3. Mit dem Zweck, das Verhalten von NH_4Cl näher zu studieren, entschlossen wir die thermische Ausdehnung dieses Stoffes dilatometrisch zu untersuchen. Um dies mit grosser Genauigkeit ausführen zu können, wurde eine Einrichtung (Fig. 6) entworfen, mit der ein Bad beliebig lange Zeit auf niedriger Temperatur konstant gehalten werden kann. Das Bad *A* war ein 10 Liter fassendes Glasgefäss mit Alkohol gefüllt. In dieser Flüssigkeit befanden sich zwei KARSSEN-Rührer[2]) (*a* und *a'*), welche mit einer konstanten Tourenzahl arbeiteten. Die Abkühlung geschah mittels eines nur für die obere Hälfte versilberten DEWAR-Gefässes *b* mit flüssiger Luft, welches in dem Alkoholbad fest aufgestellt war. Dieses DEWAR-Gefäss hatte ein seitliches Rohr *c*, das mit einer Hochvakuumpumpe *d* verbunden war. So konnte das Vakuum willkürlich geändert und damit die abkühlende Wirkung des DEWAR-Gefässes reguliert werden.

In dem Bad war weiter ein Platinwiderstandsthermometer *e* von ungefähr 60 Ohm bei 18° und eine Heizspirale *f* von Konstantan-

[1]) Naturw. 38, 880. 1926. [2]) A. KARSSEN, Chem. Weekbl. 23, 232. 1926.

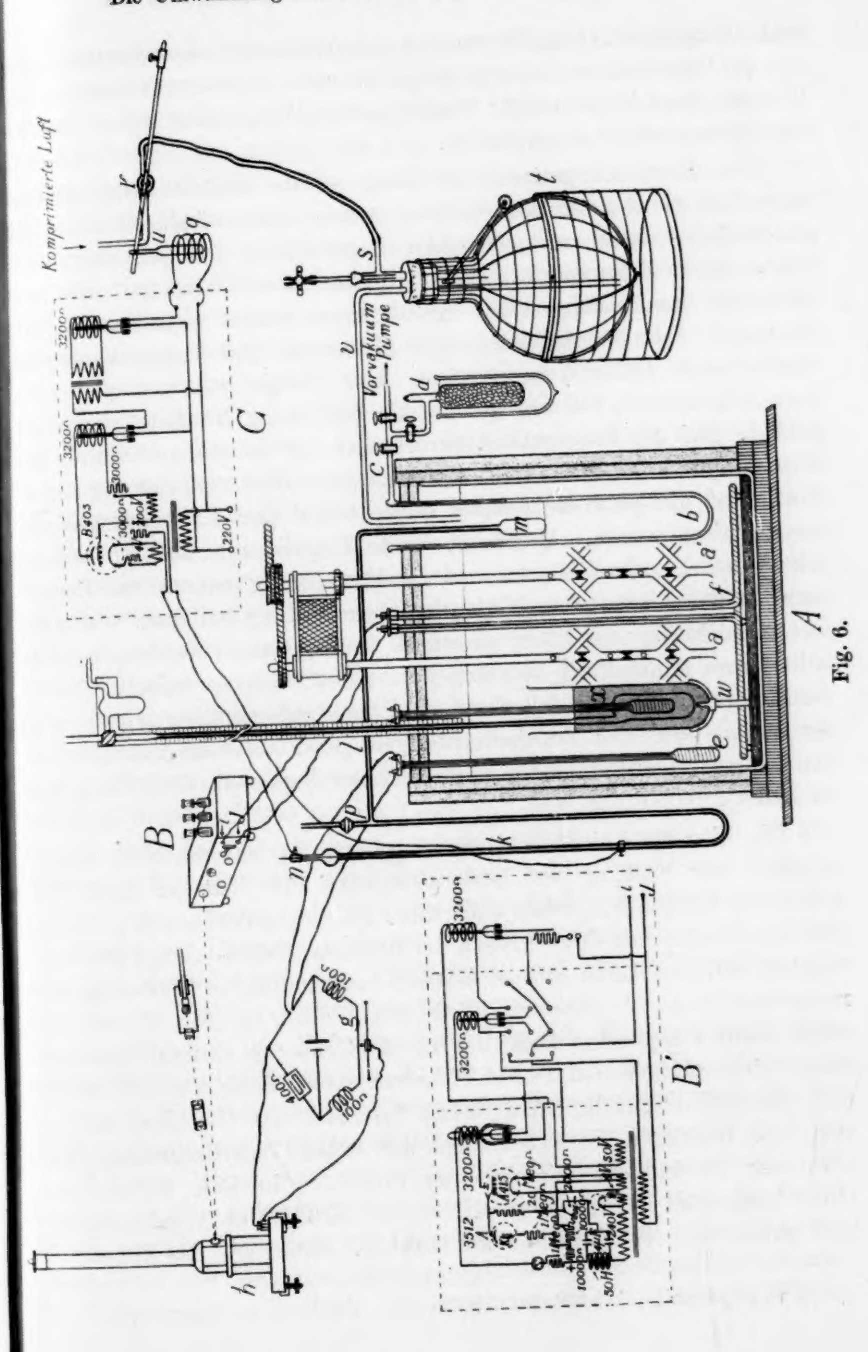

Komprimierte Luft
Vorvakuum
Pumpe
A
B
B'
C
220V
3200^
3000^
3512
50H

Fig. 6.

draht aufgestellt. Das Thermometer war mit zwei Konstantanspulen von je 100 Ohm und einem ausgespannten Konstantandraht *g* von 100 cm Länge in bekannter Weise in einer WHEATSTONEschen Brücke mit Galvanometer *h* geschaltet.

Der Erwärmungsstrom im Bade wurde mittels eines starken Lichtstrahles, der von dem Galvanometerspiegel auf eine lichtelektrische Zelle geworfen wurde, ein- oder ausgeschaltet. Der lichtelektrische Strom dieser Zelle wurde in dem Apparat *B* verstärkt und schaltete dann den Erwärmungsstrom mittels eines neuen Vakuumrelais ein oder aus. Das Relaisschema mit Photozelle und Verstärkungsrohr wurde schon früher[1]) besprochen. Das jetzige ist zwar etwas abgeändert, doch nur so wenig, dass die Zeichnung *B'* allein hier schon genügt. Bei der Temperatur, bei welcher der Galvanometerzweig der WHEATSTONEschen Schaltung stromlos geworden war, fiel der Lichtstrahl auf die photoelektrische Zelle, wobei der Erwärmungsstrom eingeschaltet wurde. Durch passende Regulierung der Abkühlung mittels des DEWAR-Gefässes und der Erwärmung mittels des Erwärmungsstromes konnte der Galvanometerausschlag bei einer Galvanometerentfernung von 2·5 m innerhalb 1 cm gehalten werden, welches bei unserer Aufstellung mit ungefähr 0·002° korrespondierte. Wenn die Zimmertemperatur innerhalb ± 1° konstant gehalten wurde, war der Widerstand der Zufuhrdrähte genügend konstant, so dass es dann gelang die Temperatur unseres Bades innerhalb 0·01° konstant zu halten.

Die hier beschriebene Anordnung arbeitet automatisch, ausgenommen der Füllung des DEWAR-Gefässes mit flüssiger Luft. Es würde ein Vorteil sein, wenn auch diese Füllung automatisch geschah, besonders wenn dabei das Niveau der flüssigen Luft konstant gehalten werden könnte. Dazu wurde folgende automatische Niveauregulierungsvorrichtung *C* entworfen: An ein *U*-Rohr *k* (Fig. 6) war ein enges Rohr *l* angeschmolzen, das in ein Gefäss *m* endete. Das mit einem eingeschmolzenen *Pt*-Draht versehene *U*-Rohr war zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. Am linken Schenkel des *U*-Rohres befand sich eine Montur *n*, in welcher ein mit einem Zuleitungsdraht verbundener Platindraht mittels einer Schraube in jede willkürliche Höhe festgesetzt werden konnte. Der rechte Teil des Apparates enthielt ausser dem Rohr *l* noch einen Hahn *p*. Dieser Teil des Apparates

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **160**, 231. 1932.

wurde mit Luft von etwa 1·5 Atm. Druck gefüllt und darauf Hahn *p* geschlossen. Dann wurde das Gefäss *m* für ein Viertel in das Dewar-Gefäss hineingesenkt und fest aufgestellt. Die Quecksilbersäule in *k* und der Platindraht waren, wie Fig. 6*C* zeigt, ein Teil eines Stromkreises, durch welchen bei Stromschluss ein äusserst schwacher Strom floss. Dieser wurde mittels eines Verstärkungsrohres viele Male verstärkt und durch eine Solenoide *q* gesandt. Im oberen Teil dieser Solenoide war ein Eisenkern *u* an den verlängerten zurückfedernden Griff eines Kupferhahnes *r* aufgehängt. Dieser Hahn war einerseits auf die Leitung komprimierter Luft angeschlossen und andererseits auf ein Rohr *s*, das mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstöpsels mit einem 3 Liter fassenden Dewar-Gefäss *t* verbunden war. In die andere Öffnung war das eine Bein eines zweimal rechtwinklig umgebogenen Dewar-Hebels *v* geführt, während das andere Bein in das Dewar-Gefäss *b* im Alkoholbade hineingeführt war.

Die Wirkung unserer Niveauregulierungsvorrichtung war nun folgende: Setzen wir einen Augenblick voraus, dass das Gefäss *m* die Oberfläche der flüssigen Luft im Dewar-Gefäss *b* eben berührt. Dann ist ein kleiner Teil der Luft in *m* kondensiert. Der Platindraht im linken Schenkel von *k* sei so gestellt, dass die Entfernung des Drahtendes von der Quecksilberoberfläche 1 mm beträgt. Sinkt nun durch Verdampfung die Oberfläche der flüssigen Luft im Dewar-Gefäss, so wird ein Teil der verflüssigten Luft in *m* wieder verdampfen und der Druck in diesem Gefäss nimmt rasch zu; das Quecksilberniveau im rechten Schenkel von *k* steigt und der primäre Stromkreis ist geschlossen. Infolgedessen wird der oben besprochene Kupferhahn *r* geöffnet und flüssige Luft in das Dewar-Gefäss *b* gepresst, bis die Oberfläche der flüssigen Luft das Gefäss *m* wieder berührt. Dann wird der Kontakt zwischen Platindraht und Quecksilbersäule verbrochen, der Hahn *r* wieder geschlossen usw.

Die Isolation des Bades war auf folgende Weise erreicht. Das grosse dickwandige Glasgefäss *A* war auf eine dicke Unterlage von Kork und Filz aufgestellt, während die Wandisolation und die des Deckels ebenfalls aus einigen dicken Filzschichten bestand.

Auf den Boden war eine dicke Schicht Zement angebracht, in welcher der Fuss eines kupfernen Gestelles *w* befestigt war. In diesem Gestell war ein Glasgefäss mit Quecksilber geklemmt, in welchem das Dilatometer zur besseren Wärmeausgleichung hineingeführt wurde. Das Dilatometer *x* enthielt ein eingeschmolzenes geeichtes Wider-

standsthermometer von der Konstruktion dieses Laboratoriums[1]. Die Widerstandsmessungen bei drei verschiedenen Temperaturen gaben folgendes Resultat:

T^{0}	$W\ \Omega$	Bad
0	43·226	DEWAR-Gefäss mit feinem schmelzenden Eis und Wasser.
— 38·89	36·526	Rohr mit schmelzendem Quecksilber im DEWAR-Gefäss.
— 78·2	29·657	Festes CO_2 mit Alkohol im DEWAR-Gefäss.

Ein Vierter sehr genauer Eichpunkt in diesem Temperaturgebiet fehlte und daher haben wir uns mit diesen drei Punkten zufrieden geben müssen, was in diesem Falle nicht so schlimm war, weil die gemessenen Widerstände als Temperaturfunktion dargestellt eine fast vollkommen gerade Linie ergaben.

Das Dilatometer wurde mit NH_4Cl, das nach der Methode von STAS[2]) sorgfältigst gereinigt und danach im Vakuum über P_2O_5 getrocknet war, gefüllt. Als Dilatometerflüssigkeit wurde Cymol gewählt um seinen niedrigen Erstarrungspunkt und niedrigen Dampfdruck (bei Zimmertemperatur). Es wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt, dann mittels $CaCl_2$ getrocknet und wieder destilliert. Das Endpräparat destillierte vollkommen klar und farblos zwischen 175° und 178°.

An das Dilatometergefäss, welches ein Volumen von 47·7 cm³ hatte und mit NH_4Cl gefüllt war, wurde eine kalibrierte Kapillare von 1·5 m Länge und 1·2 mm Durchmesser angeschmolzen und darauf in bekannter Weise mit Cymol gefüllt. Die ganze Füllung bestand aus 19·0 cm³ NH_4Cl und 31·3 cm³ Cymol. Die Messungen konnten sich über $\pm 50°$ erstrecken; aus praktischen Gründen massen wir nur von $-39°$ (Smp. Hg) bis zu $-16°$.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Nachdem das Alkoholbad durch Einwerfen von festem CO_2 rasch abgekühlt war, wurde das hineingetauchte DEWAR-Gefäss mit flüssiger Luft gefüllt und der automatische Niveauregulator in Wirkung gesetzt. Es wurde nun die Badtemperatur solange konstant gehalten, bis sowohl das Cymolniveau im Dilatometer als die Temperatur im Dilatometer konstant geworden waren und dann zur vollkommenen Sicherheit noch 1 Stunde lang observiert. Die Temperatur wurde bestimmt durch Interpolieren zwischen zwei Galvanometerausschlägen an beiden

[1]) DE LEEUW, Z. physikal. Ch. 77, 284. 1911. [2]) STAS, Oeuvres Complètes I, 373. Brüssel 1894.

Seiten des Nullpunktes. Es stellte sich heraus, dass zwischen $-39°$ und $-31°$ die Volumentemperaturkurve schwach konvex bezüglich der Temperaturachse läuft. Bei $-30·52°$ fing das Cymolniveau an bei konstanter Temperatur zu steigen. Diese Steigung war praktisch vertikal, denn bei $-30·46°$ begann die Kurve schon wieder umzubiegen. Von dieser Temperatur ab ist die Volumentemperaturlinie praktisch eine Gerade. Wurde die Messung von höherer Temperatur angefangen, dann fielen die Punkte von $-16°$ bis zu $-30·46°$ auf die Aufwärmungskurve, aber jetzt fand das vertikale Herabfallen nicht bei $-30·5°$ sondern bei etwas niedrigerer Temperatur, nämlich zwischen $-30·79°$ und $-30·82°$, statt. Unterhalb dieser letzten Temperatur lagen die gefundenen Punkte wieder vollkommen genau auf der Aufwärmungskurve.

Die Volumenänderung zeigt also eine hystereseartige Erscheinung zwischen $-30·5°$ und $-30·8°$. Alle Punkte, welche in diesem Gebiet zwischen der Aufwärmungs- und Abkühlungskurve liegen, könnten durch Abkühlung bis partieller Umwandlung und darauffolgende Aufwärmung bis zu einer Temperatur, zwischen obengenannten Grenzen gelegen, realisiert werden. Verschiedene solcher Zustände wurden im Hysteresegebiet 10 bis 21 Stunden lang bei konstanter Temperatur gehalten, ohne dass eine merkbare Änderung des Cymolniveaus eintrat. Es wurde noch versucht die zwei Äste der V-T-Linie metastabil zu verfolgen, aber dieses Bemühen war vergeblich, denn immer fing die Umwandlung bei $-30·5°$ bzw. $-30·8°$ an.

4. Um unsere Resultate (Fig. 7) mit denjenigen von Simon und Bergmann[1]) zu vergleichen, geben wir unsere Resultate und die ihrigen (Fig. 8) wieder. Wir sehen nun, dass, während die starke Steigung bzw. Senkung bei uns praktisch bei konstanter Temperatur stattfindet (die Temperaturänderung ist höchstens ein paar hundertstel Grad), die starke Steigung bei Simon und Bergmann über ungefähr 3° verläuft. Dass diese letzten Autoren die lineare Ausdehnung massen und wir die kubische, kann nicht eine Erklärung für diese Abweichungen sein. Natürlich kann eine Verunreinigung auf sich selbst einen Temperatursprung bei einer sonst bei konstanter Temperatur verlaufenden Umwandlung verursachen, aber der grösste Fehler bei den Versuchen von Simon und Bergmann liegt wahrscheinlich darin, dass sie nicht statisch sondern dynamisch gearbeitet haben, während

---

[1]) Loc. cit., S. 274.

es bei Versuchen wie diesen notwendig ist, die Temperatur lange Zeit möglichst genau konstant zu halten.

Simon und Bergmann fanden bei ihren Messungen keine Andeutung eines hystereseartigen Gebietes. Da die Genauigkeit ihrer Temperaturbestimmung 0·5° C beträgt[1]), lag das hystereseartige Ge-

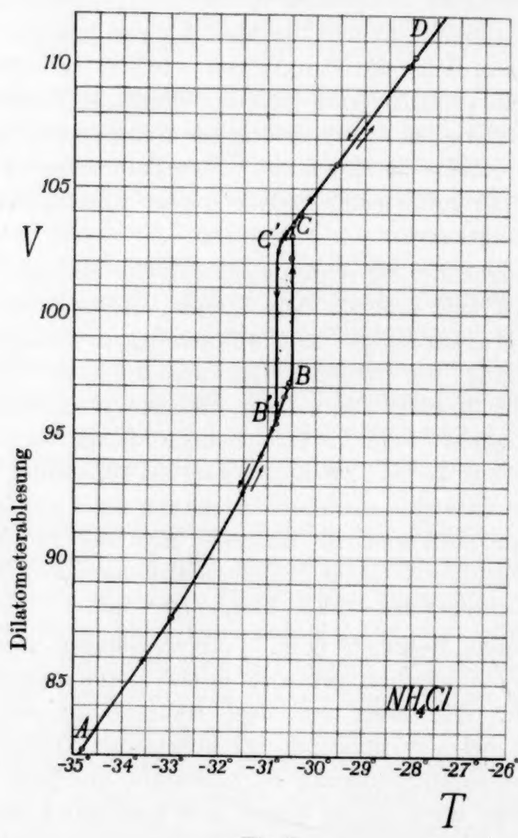


Fig. 7.

biet innerhalb der Fehlergrenze. Auch bei Pohlmans Ultrarotabsorptionsmessungen scheint dies der Fall gewesen zu sein; dagegen fand er beim analogen Stoff NH_4NO_3 eine sehr deutliche Hysterese, die sich über etwa 45° erstreckt.

Es bleibt nun noch die Frage, ob man es beim NH_4Cl mit einer wirklichen Hysterese zu tun hat, oder ob diese Erscheinung nur vor-

[1]) Loc. cit., S. 261.

getäuscht wird durch zu kleine Umwandlungsgeschwindigkeit, wie es in der Einleitung als möglich angegeben ist. Um zwischen diesen zwei Möglichkeiten zu entscheiden, könnte man versuchen durch längeres Stehenlassen bei konstanter Temperatur das hystereseartige Gebiet möglichst stark einzuschränken. Gelingt dies, dann kann man wohl annehmen, dass keine wirkliche Hysterese vorliegt, und dass es

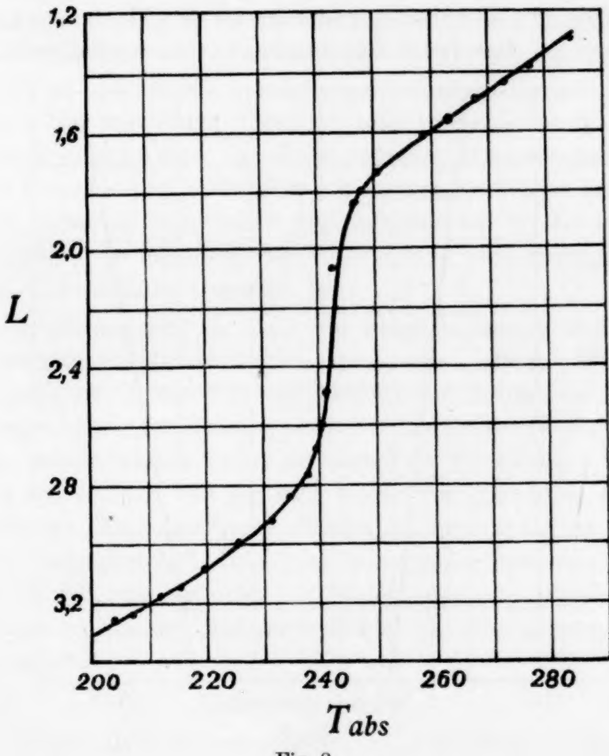


Fig. 8.

sich hier also nur um stark verzögerte Gleichgewichte handelt. Leider haben wir wegen des grossen Verbrauches flüssiger Luft auf diesen Weg verzichten müssen. Um dennoch der Lösung dieser Frage näher zu kommen, versuchten wir die Umwandlungsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Eine Schwierigkeit hierbei war die rasche Steigung der Umwandlungsgeschwindigkeit, so dass es nicht möglich war die Messungen über eine grössere Temperaturstrecke auszudehnen. Schon bei $-30{\cdot}9°$ bzw. $-30{\cdot}4°$ setzte sich 50 %

des NH_4Cl innerhalb ungefähr 20 Minuten um. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit gegen das Ende der Transformation ganz allmählich auf Null herabsinkt, konnte sie bei diesen Temperaturen schon nicht mehr genau bestimmt werden. Nur ganz in der Nähe von $-30{\cdot}8°$ und $-30{\cdot}5°$ war die Umwandlungsgeschwindigkeit genügend lange Zeit konstant. Es wurde daher so vorgegangen, dass die Zeit, die das Cymolniveau brauchte um bei einer bestimmten Badtemperatur 1 cm in der Mitte der Umwandlungsstrecke zu durchlaufen, graphisch ermittelt wurde. Aus dieser Zeit wurde eine Geschwindigkeit in Zenti-

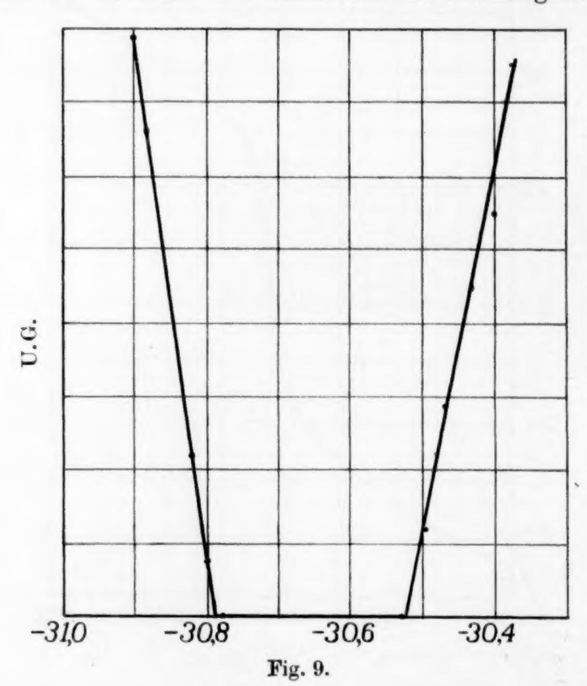


Fig. 9.

meter Niveauverschiebung pro Stunde berechnet und als Funktion der Badtemperatur aufgetragen (Fig. 9). Es ergab sich, dass diese Geschwindigkeit an beiden Seiten des Umwandlungsgebietes praktisch linear mit der Temperatur ansteigt. Die Geraden schneiden die Temperaturachse bei $-30{\cdot}79°$ bzw. $-30{\cdot}52°$, also bei genau den Temperaturen, die wir als Grenzen für das hystereseartige Gebiet fanden.

Es wurde keinerlei Andeutung gefunden für ein konvexes Umbiegen der Kurve in der Nähe der Temperaturachse, wie in Fig. 4 als übliche Form der Umwandlungsgeschwindigkeitskurve angegeben

ist. Jedoch können wir hieraus, mit Hinsicht auf die nicht sehr grosse Genauigkeit der Messungen, nicht den Schluss ziehen, dass es sich hier um eine wirkliche Hysterese handeln soll, obwohl das ganze Verhalten des Stoffes darauf hinzuweisen scheint.

Die gefundene Kurve weicht von der üblichen Form einer Hysteresekurve ab. Bei den bis jetzt beschriebenen Fällen von Temperaturhysterese zeigen nämlich die Kurven einen kontinuierlichen Verlauf, wobei die Umwandlung in einem bestimmten Gebiet ausbleibt, und, wenn sie auftritt, über eine Temperaturstrecke stattfindet. Es scheint also, als ob es sich dabei um homogene Umwandlungen handelt. Jedoch ist schon von SMITS, GERDING und VERMAST[1]) auf die Möglichkeit hingewiesen, dass in einem solchen Hysteresegebiet eine heterogene Umwandlung statt einer homogenen verborgen liegt. Man wird dann zwischen homogener und heterogener Hysterese unterscheiden müssen, je nachdem der Erscheinung eine homogene oder heterogene Umwandlung zugrunde liegt.

Im allgemeinen wird es nicht gut möglich sein zu entscheiden, ob eine heterogene oder homogene Hysterese vorliegt. Wenn aber eine physikalische Eigenschaft sich sowohl bei Temperaturerhöhung als bei Temperaturerniedrigung sprungweise ändert (wenn auch der Sprung in beiden Fällen nicht bei derselben Temperatur liegt), so dass beide Kurven, an und für sich betrachtet, gerade so aussehen, wie die Theorie der heterogenen Umwandlungen erwarten lässt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass eine heterogene Hysterese vorliegt. Dieser Fall wurde von uns beim NH_4Cl gefunden und deshalb meinen wir schliessen zu können, dass es sich hier um eine heterogene Umwandlung handelt.

Zusammenfassung.

Nach einigen Betrachtungen über die Umwandlung in einer festen Phase wurde auf die Möglichkeit des Auftretens eines hystereseartigen Gebietes hingewiesen. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass eine kontinuierliche Umwandlung einer Phasenumwandlung vorangehen und sozusagen vorbereiten kann. Es sind in der letzten Zeit bei einigen Stoffen, worunter die Ammoniumhaloide, Umwandlungen angetroffen, welche von niedriger Temperatur kommend anfangs über ein ziemlich grosses Temperaturgebiet kontinuierlich verlaufen und sich dann schliesslich

[1]) SMITS, GERDING und VERMAST, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 357. 1931.

ziemlich plötzlich innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches mit stärkerem Umsatz zu vollenden scheinen. Es war nun ein interessantes Problem zu untersuchen, ob auch dieser starke Umsatz kontinuierlich verläuft oder in Wirklichkeit diskontinuierlich stattfindet und also eine Phasenumwandlung ist. Beim NH_4Cl war diese Frage doppelt interessant, weil röntgenographisch gezeigt wurde, dass die Gitterstruktur sich bei dieser Umwandlung nicht ändert. Weil aus den Bestimmungen der spezifischen Wärme von SIMON, SIMSON und RUHEMANN und aus den Messungen des linearen Ausdehnungskoeffizienten von SIMON-BERGMANN und von BRIDGMAN nicht entnommen werden kann, ob obengenannte Umwandlung homogen oder heterogen ist, entschlossen wir uns, das Problem mittels einer statischen Messmethode näher zu studieren. Es wurde die Umwandlung des NH_4Cl dilatometrisch untersucht, dergestalt, dass jede Temperatur solange konstant gehalten wurde, bis das Flüssigkeitsniveau im Dilatometer sich nicht mehr änderte. Dazu wurde eine Apparatur entworfen, die gestattet, ein Bad im Temperaturgebiet von $-30°$ lange Zeit konstant zu halten.

Die von uns erhaltenen Resultate geben ein anderes Bild als diejenigen von SIMON und BERGMANN: wir fanden, dass der grösste Teil der Umwandlung sich innerhalb weniger hundertstel Grad, also praktisch sprungweise, abspielt, während SIMON und BERGMANN einen kontinuierlichen Verlauf fanden. Merkwürdigerweise ergab sich, dass der Sprung beim Aufwärmen bei einer 0·3° höheren Temperatur stattfand, als beim Abkühlen. Es wurde hier also ein hystereseartiges Gebiet gefunden, das wir in 21 Stunden nicht weiter haben einschränken können. Sowohl die Aufwärmungs- als die Abkühlungskurve zeigen an sich den Charakter einer heterogenen Umwandlung, die bei niedrigeren Temperaturen von einer homogenen Umwandlung vorbereitet wird. Diese letzte Erscheinung stimmt mit dem Befund von SIMONS Messungen überein.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorg. Chemie der Universität.
Mai 1933.

Oberflächenspannung und Komplexbildung in nichtwässerigen Salzlösungen.

Von

P. P. Kosakewitsch und N. S. Kosakewitsch.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 33.)

In konzentrierten Lösungen erhöhen die Salze die Oberflächenspannung ungefähr proportional ihrer Konzentration. Der Einfluss der eigenen Oberflächenspannung der Komponenten wird meist durch die Wirkung anderer Faktoren verdeckt. Auch der Ionisationsgrad der Salze hat nur einen bescheidenen Einfluss auf ihre Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Lösungsmittels zu erhöhen. Vielmehr erhöhen die Salze um so stärker die Oberflächenspannung, je stärker die undissoziierten Salzmolekel solvatisiert sind. Die Entstehung der umgekehrten lyotropen Reihe $J > Br > Cl$ kann auf diese Ursache zurückgeführt werden. Die höheren Alkohole, Aceton und Pyridin, äussern eine differenzierende Wirkung auf die negative Kapillaraktivität der Salze. Als „starke" Salze erwiesen sich hier, mit wenigen Ausnahmen, nicht die besser dissoziierten, sondern die stärker solvatisierten.

Einleitung.

In einer früher veröffentlichten Arbeit[1]) wurde an mehreren organischen Lösungsmitteln gezeigt, dass die Salze die Oberflächenspannung ungefähr proportional zu ihrer Konzentration erhöhen. Abweichungen von einer geradlinigen Abhängigkeit wurden gewöhnlich nur in verdünnten Lösungen beobachtet. Was nun die einzelnen Salze betrifft, so konnte an Alkalihalogeniden die umgekehrte lyotrope Reihe $J > Br > Cl$ festgestellt werden. In der homologen Alkoholreihe fanden wir, dass mit der Vergrösserung der Zahl der Kohlenstoffatome im Alkoholmolekül der Einfluss der gelösten Salze auf die Oberflächenspannung des betreffenden Alkohols sich verringert. — Die vorliegende Arbeit enthält Messungen, die im hiesigen Laboratorium im Zeitraum von 1928 bis 1932 ausgeführt worden sind, zum Zweck einer weiteren Ansammlung von experimentellem Material in diesem, bisher leider noch immer fast unerforschten Gebiet, wobei wir vor allem bemüht

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **133**, 1. 1928.

waren, die Veränderungen der Oberflächenspannung mit der Struktur der Salzionen und dem Charakter der polaren Gruppe der Molekel des Lösungsmittels in Zusammenhang zu bringen.

Experimenteller Teil.

Die Messungen wurden nach der Steighöhenmethode ausgeführt, wozu wir, wie vorher, das Kapillarimeter von R. v. DALLWITZ-WEGNER[1]) benutzten, das trotz äusserst einfacher Konstruktion auffallend gut reproduzierbare Resultate ergibt.

Die Ameisensäure (Kahlbaum), mit der die Mehrzahl der Versuche in diesem Lösungsmittel (ausser $LiCl$ und $CaCl_2$) ausgeführt wurde, wurde ohne Reinigung verwendet[2]) und ergab bei 14° $d = 1{\cdot}224$ und $\sigma = 38{\cdot}2_5$ Dyn/cm. Die Messungen an $LiCl$- und $CaCl_2$-Lösungen aber waren ungefähr um 4 Jahre später mit einer anderen Säure ausgeführt, die bei 6° ausgefroren wurde ($d = 1{\cdot}226$ und $\sigma = 37{\cdot}2_1$). Pyridin wurde mit BaO getrocknet und fraktioniert ($d_{14^\circ} = 0{\cdot}983$, $\sigma_{14^\circ} = 37{\cdot}1_5$); C_5H_5N aus einer anderen Packung, obwohl in gleicher Weise gereinigt, ergab $d_{14^\circ} = 0{\cdot}984$ und $\sigma_{14^\circ} = 37{\cdot}8_8$.

Die in dieser Arbeit angeführten Resultate für $LiCl$ in C_2H_5OH unterscheiden sich von denen in der oben zitierten Abhandlung, in die durch eine ärgerliche Unachtsamkeit die Daten für $LiCl \cdot H_2O$ hineingeraten sind, was leider erst nach der Drucklegung bemerkt wurde.

Das gesamte experimentelle Material ist in den Tabellen 1 bis 4 nach Lösungsmitteln geordnet. Die früheren Bezeichnungen sind beibehalten, d. h.

N = Molprozent Salz;

σ = Oberflächenspannung in Dyn/cm;

$\Delta\sigma = 100\,\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}$ = Erhöhung der Oberflächenspannung in Prozenten (σ bezieht sich auf die betreffende Lösung, σ_0 auf das reine Lösungsmittel).

Es wurden bis jetzt Messungen an folgenden Systemen unternommen:

1. CH_3OH als Lösungsmittel: $LiCl$, $LiBr$, LiJ, $NaBr$, NaJ, KJ, $CaCl_2$, $CoCl_2$, $HgCl_2$, ZnJ_2, CdJ_2, Naphthalin, Acetamid, Borsäure, Pikrinsäure, Benzoesäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure.
2. C_2H_5OH: $LiCl$, $LiBr$, LiJ, NaJ, $CaCl_2$, $HgCl_2$, ZnJ_2, Naphthalin, Acetamid und Benzoesäure.
3. n-Propylalkohol: NaJ, ZnJ_2, $CaCl_2$.
4. n-Butylalkohol: Naphthalin und Benzoesäure.
5. Gärungsisoamylalkohol: NaJ, ZnJ_2, $CaCl_2$, J, H_2O, Naphthalin und Benzoesäure.
6. Ameisensäure: $LiCl$, $LiBr$, LiJ, $NaCl$, $NaBr$, NaJ, KCl, KBr, KJ, $CaCl_2$.
7. Essig- und n-Buttersäure: $CaCl_2$ und Naphthalin.
8. Aceton: $LiBr$, LiJ, NaJ.
9. Pyridin: $LiCl$, $LiBr$, LiJ, NaJ, HgJ_2 und Naphthalin.
10. Furfurol: NaJ. Ausserdem wurde Naphthalin in n-Heptan, Benzol und Anilin sowie das binäre System Pyridin—Ameisensäure untersucht.

---

[1]) R. v. DALLWITZ-WEGNER, Koll. Z. 38, 205. 1926. [2]) Über die Reinigung der anderen Präparate usw. siehe Z. physikal. Ch. 133, 1. 1928.

Tabelle 1. Methylalkohol als Lösungsmittel.

Gelöster Stoff	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t°
LiCl	$0{\cdot}791$	$0{\cdot}0_0$	$22{\cdot}4_0$	$0{\cdot}_0$	20
	$0{\cdot}812$	$2{\cdot}1_5$	$23{\cdot}1_0$	$3{\cdot}_2$	bis
	$0{\cdot}830$	$4{\cdot}0_8$	$24{\cdot}0_3$	$7{\cdot}_3$	21
	$0{\cdot}856$	$6{\cdot}7_0$	$25{\cdot}1_2$	$12{\cdot}_1$	
LiBr	$0{\cdot}797$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}3_0$	$0{\cdot}_0$	
	$0{\cdot}832$	$1{\cdot}9_4$	$24{\cdot}0_8$	$3{\cdot}_3$	12
	$0{\cdot}876$	$3{\cdot}9_7$	$25{\cdot}1_0$	$7{\cdot}_7$	bis
	$0{\cdot}928$	$6{\cdot}7_5$	$26{\cdot}4_1$	$13{\cdot}_4$	13
	$1{\cdot}033$	$11{\cdot}1_0$	$29{\cdot}7_9$	$27{\cdot}_8$	
	$1{\cdot}078$	$14{\cdot}2_3$	$31{\cdot}5_0$	$35{\cdot}_2$	
NaBr	$0{\cdot}797$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}3_0$	$0{\cdot}_0$	13
	$0{\cdot}822$	$1{\cdot}1_1$	$23{\cdot}7_1$	$1{\cdot}_7$	13
	$0{\cdot}849$	$2{\cdot}1_9$	$24{\cdot}1_6$	$3{\cdot}_7$	13
	$0{\cdot}885$	$3{\cdot}6_3$	$24{\cdot}8_5$	$6{\cdot}_6$	13
$CaCl_2$	$0{\cdot}793$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}0_7$	$0{\cdot}_0$	17·5
	$0{\cdot}804$	$0{\cdot}4_3$	$23{\cdot}0_9$	$0{\cdot}_1$	17·5
	$0{\cdot}831$	$1{\cdot}2_3$	$23{\cdot}6_2$	$2{\cdot}_4$	17·5
	$0{\cdot}881$	$3{\cdot}1_5$	$24{\cdot}7_8$	$7{\cdot}_4$	17·5
	$0{\cdot}916$	$4{\cdot}6_3$	$25{\cdot}7_6$	$11{\cdot}_7$	17·5
$CoCl_2$	$0{\cdot}793$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}0_7$	$0{\cdot}_0$	
	$0{\cdot}817$	$0{\cdot}8_9$	$23{\cdot}3_7$	$1{\cdot}_3$	17
	$0{\cdot}862$	$2{\cdot}0_7$	$23{\cdot}8_3$	$3{\cdot}_7$	bis
	$0{\cdot}935$	$4{\cdot}4_0$	$25{\cdot}2_3$	$9{\cdot}_4$	17·5
	$1{\cdot}028$	$7{\cdot}4_0$	$27{\cdot}2_3$	$18{\cdot}_0$	
CdJ_2	$0{\cdot}793$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}0_7$	$0{\cdot}_0$	
	$0{\cdot}863$	$1{\cdot}3_2$	$23{\cdot}1_2$	$0{\cdot}_2$	17·5
	$1{\cdot}023$	$4{\cdot}3_8$	$23{\cdot}6_6$	$2{\cdot}_6$	bis
	$1{\cdot}279$	$9{\cdot}3_3$	$25{\cdot}9_0$	$12{\cdot}_3$	18
	$1{\cdot}444$	$12{\cdot}7_1$	$28{\cdot}1_3$	$21{\cdot}_9$	
$HgCl_2$	$0{\cdot}791$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}0_1$	$0{\cdot}_0$	21
	$0{\cdot}845$	$0{\cdot}9_4$	$23{\cdot}2_7$	$1{\cdot}_1$	21
	$0{\cdot}921$	$2{\cdot}2_3$	$23{\cdot}6_6$	$2{\cdot}_8$	21
	$1{\cdot}015$	$3{\cdot}8_9$	$24{\cdot}4_0$	$6{\cdot}_0$	21

Gelöster Stoff	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t°
Pikrinsäure	$0{\cdot}797$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}3_0$	$0{\cdot}_0$	13
	$0{\cdot}811$	$0{\cdot}5_3$	$23{\cdot}4_0$	$0{\cdot}_4$	13
	$0{\cdot}833$	$1{\cdot}1_0$	$23{\cdot}7_1$	$1{\cdot}_8$	13
	$0{\cdot}859$	$2{\cdot}1_8$	$24{\cdot}1_2$	$3{\cdot}_5$	13
H_3BO_3	$0{\cdot}797$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}3_0$	$0{\cdot}_0$	12
	$0{\cdot}821$	$2{\cdot}6_7$	$24{\cdot}4_4$	$4{\cdot}_0$	12
	$0{\cdot}847$	$5{\cdot}7_7$	$25{\cdot}2_0$	$8{\cdot}_2$	12
	$0{\cdot}868$	$8{\cdot}3_5$	$25{\cdot}8_8$	$11{\cdot}_1$	12
Oxalsäure	$0{\cdot}797$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}3_0$	$0{\cdot}_0$	12
	$0{\cdot}809$	$0{\cdot}8_0$	$23{\cdot}6_5$	$1{\cdot}_5$	12
	$0{\cdot}824$	$2{\cdot}2_2$	$24{\cdot}1_7$	$3{\cdot}_3$	12
	$0{\cdot}852$	$4{\cdot}4_3$	$25{\cdot}0_7$	$7{\cdot}_6$	12
	$0{\cdot}888$	$7{\cdot}4_3$	$25{\cdot}3_2$	$13{\cdot}_0$	12
	$0{\cdot}940$	$12{\cdot}0_0$	$28{\cdot}2_8$	$21{\cdot}_4$	12
Äpfelsäure	$0{\cdot}791$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}0_1$	$0{\cdot}_0$	20
	$0{\cdot}819$	$1{\cdot}6_3$	$23{\cdot}7_3$	$3{\cdot}_1$	20
	$0{\cdot}861$	$4{\cdot}2_1$	$24{\cdot}8_1$	$7{\cdot}_8$	20
	$0{\cdot}918$	$8{\cdot}1_3$	$26{\cdot}1_3$	$13{\cdot}_6$	20
Bernsteinsäure	$0{\cdot}791$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}0_1$	$0{\cdot}_0$	20
	$0{\cdot}803$	$1{\cdot}1_0$	$23{\cdot}3_9$	$1{\cdot}_7$	20
	$0{\cdot}819$	$2{\cdot}3_0$	$23{\cdot}7_8$	$3{\cdot}_4$	20
	$0{\cdot}841$	$4{\cdot}0_2$	$24{\cdot}3_7$	$5{\cdot}_9$	20
Benzoesäure	$0{\cdot}797$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}3^0$	$0{\cdot}_0$	12
	$0{\cdot}812$	$1{\cdot}3_9$	$23{\cdot}7_3$	$1{\cdot}_9$	12
	$0{\cdot}824$	$2{\cdot}6_9$	$24{\cdot}0_9$	$3{\cdot}_4$	12
	$0{\cdot}842$	$4{\cdot}5_3$	$24{\cdot}8_6$	$6{\cdot}_7$	12
	$0{\cdot}869$	$7{\cdot}5_6$	$25{\cdot}9_0$	$11{\cdot}_2$	12
	$0{\cdot}898$	$11{\cdot}1_6$	$26{\cdot}7_7$	$14{\cdot}_9$	12
Naphthalin	$0{\cdot}791$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}0_1$	$0{\cdot}_0$	20
	$0{\cdot}797$	$0{\cdot}7_1$	$23{\cdot}2_5$	$1{\cdot}_0$	20
	$0{\cdot}801$	$1{\cdot}5_4$	$23{\cdot}5_2$	$2{\cdot}_2$	20
Acetamid	$0{\cdot}791$	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}0_1$	$0{\cdot}_0$	19·5
	$0{\cdot}797$	$1{\cdot}5_3$	$23{\cdot}2_0$	$0{\cdot}_8$	bis
	$0{\cdot}808$	$4{\cdot}4_4$	$23{\cdot}6_0$	$2{\cdot}_6$	
	$0{\cdot}820$	$7{\cdot}6_5$	$24{\cdot}0_8$	$4{\cdot}_7$	20

Tabelle 2. Höhere Alkohole als Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Gelöster Stoff	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t°
C_2H_5OH	*LiCl*	$0{\cdot}790$	$0{\cdot}0_0$	$22{\cdot}3_3$	$0{\cdot}_0$	21
		$0{\cdot}817$	$2{\cdot}2_9$	$23{\cdot}1_0$	$3{\cdot}_3$	21
		$0{\cdot}827$	$3{\cdot}9_4$	$23{\cdot}3_0$	$4{\cdot}_3$	21
		$0{\cdot}843$	$6{\cdot}5_6$	$23{\cdot}6_7$	$6{\cdot}_0$	21
		$0{\cdot}860$	$9{\cdot}3_8$	$24{\cdot}0_7$	$7{\cdot}_8$	21
C_2H_5OH	$HgCl_2$	$0{\cdot}791$	$0{\cdot}0_0$	$22{\cdot}9_7$	$0{\cdot}_0$	18
		$0{\cdot}817$	$0{\cdot}4_3$	$23{\cdot}0_6$	$0{\cdot}_4$	18
		$0{\cdot}850$	$1{\cdot}4_1$	$23{\cdot}3_7$	$1{\cdot}_7$	18
		$0{\cdot}789$	$0{\cdot}0_0$	$22{\cdot}7_2$	$0{\cdot}_0$	21
		$0{\cdot}919$	$2{\cdot}8_3$	$23{\cdot}3_1$	$2{\cdot}_6$	21
		$0{\cdot}995$	$4{\cdot}8_8$	$23{\cdot}5_9$	$3{\cdot}_8$	21

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Lösungsmittel	Gelöster Stoff	$d^{t°}_{4°}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t^0
C_2H_5OH	Naphthalin	0·789	$0{\cdot}0_0$	$22{\cdot}7_2$	$0{\cdot}_0$	20
		0·795	$0{\cdot}7_7$	$22{\cdot}9_6$	$1{\cdot}_1$	bis
		0·800	$1{\cdot}7_3$	$23{\cdot}1_1$	$1{\cdot}_7$	21
		0·807	$3{\cdot}2_2$	$23{\cdot}3_1$	$2{\cdot}_6$	
C_2H_5OH	Acetamid	0·789	$0{\cdot}0_0$	$22{\cdot}7_2$	$0{\cdot}_0$	20
		0·795	$2{\cdot}3_1$	$22{\cdot}9_5$	$0{\cdot}_9$	20
		0·805	$5{\cdot}7_0$	$23{\cdot}2_5$	$2{\cdot}_3$	20
		0·821	$11{\cdot}0_3$	$23{\cdot}9_5$	$5{\cdot}_3$	20
C_2H_5OH	Benzoesäure	0·789	$0{\cdot}0_0$	$22{\cdot}7_2$	$0{\cdot}_0$	
		0·793	$0{\cdot}4_4$	$22{\cdot}8_1$	$0{\cdot}_4$	20
		0·798	$1{\cdot}1_5$	$22{\cdot}9_4$	$1{\cdot}_0$	bis
		0·811	$2{\cdot}8_7$	$23{\cdot}1_6$	$1{\cdot}_9$	21
		0·833	$6{\cdot}2_7$	$23{\cdot}8_2$	$5{\cdot}_1$	
		0·855	$9{\cdot}7_7$	$24{\cdot}6_6$	$8{\cdot}_5$	
C_4H_9OH	Naphthalin	0·809	$0{\cdot}0_0$	$24{\cdot}9_2$	$0{\cdot}_0$	19
		0·813	$1{\cdot}2_7$	$25{\cdot}0_5$	$0{\cdot}_5$	bis
		0·820	$2{\cdot}9_2$	$25{\cdot}2_6$	$1{\cdot}_4$	20
		0·823	$4{\cdot}6_5$	$25{\cdot}3_5$	$1{\cdot}_7$	
C_4H_9OH	Benzoesäure	0·809	$0{\cdot}0_0$	$24{\cdot}9_2$	$0{\cdot}_0$	20
		0·819	$1{\cdot}8_1$	$25{\cdot}2_3$	$1{\cdot}_2$	20
		0·827	$3{\cdot}8_1$	$25{\cdot}4_8$	$2{\cdot}_3$	20
		0·843	$7{\cdot}7_5$	$25{\cdot}9_7$	$4{\cdot}_2$	20
		0·861	$11{\cdot}3_1$	$26{\cdot}5_2$	$6{\cdot}_4$	20

Lösungsmittel	Gelöster Stoff	$d^{t°}_{4°}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t^0
i-$C_5H_{11}OH$	Benzoesäure	0·809	$0{\cdot}0_0$	$24{\cdot}3_8$	$0{\cdot}_0$	
		0·821	$2{\cdot}2_7$	$24{\cdot}7_4$	$1{\cdot}_5$	19
		0·829	$4{\cdot}8_1$	$24{\cdot}9_8$	$2{\cdot}_9$	bis
		0·843	$8{\cdot}8_4$	$25{\cdot}4_0$	$4{\cdot}_2$	20
		0·861	$14{\cdot}1_7$	$25{\cdot}9_4$	$6{\cdot}_4$	
i-$C_5H_{11}OH$	Naphthalin	0·809	$0{\cdot}0_0$	$24{\cdot}3_8$	$0{\cdot}_0$	20
		0·817	$1{\cdot}7_1$	$24{\cdot}6_2$	$1{\cdot}_0$	20
		0·821	$3{\cdot}6_4$	$24{\cdot}7_4$	$1{\cdot}_5$	20
		0·823	$5{\cdot}3_9$	$24{\cdot}8_0$	$1{\cdot}_7$	20
i-$C_5H_{11}OH$	J	0·809	$0{\cdot}0_0$	$24{\cdot}1_0$	$0{\cdot}_0$	[illegible]
		0·827	$1{\cdot}5_4$	$24{\cdot}2_6$	$0{\cdot}_6$	[illegible]
		0·840	$2{\cdot}5_4$	$24{\cdot}3_0$	$0{\cdot}_8$	[illegible]
		0·860	$4{\cdot}1_8$	$24{\cdot}5_6$	$1{\cdot}_8$	[illegible]
i-$C_5H_{11}OH$	H_2O	0·808	$0{\cdot}0_0$	$23{\cdot}7_0$	$0{\cdot}_0$	25
		0·809	$3{\cdot}3_3$	$23{\cdot}7_3$	$0{\cdot}_1$	25
		0·810	$5{\cdot}0_3$	$23{\cdot}7_5$	$0{\cdot}_2$	25
		0·812	$8{\cdot}0_8$	$23{\cdot}8_5$	$0{\cdot}_6$	25
		0·815	$12{\cdot}8_0$	$24{\cdot}1_7$	$2{\cdot}_0$	25

Tabelle 3. Ameisensäure als Lösungsmittel.

Gelöster Stoff	$d^{t°}_{4°}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t^0
$LiCl$	1·226	$0{\cdot}0_0$	$37{\cdot}2_1$	$0{\cdot}_0$	14
	1·227	$0{\cdot}5_0$	$37{\cdot}8_3$	$1{\cdot}_7$	14
	1·236	$2{\cdot}1_7$	$38{\cdot}6_8$	$4{\cdot}_0$	14
	1·248	$4{\cdot}6_2$	$40{\cdot}0_5$	$7{\cdot}_6$	14
	1·259	$7{\cdot}1_2$	$41{\cdot}2_3$	$10{\cdot}_8$	14
LiJ	1·224	$0{\cdot}0_0$	$38{\cdot}2_5$	$0{\cdot}_0$	
	1·249	$0{\cdot}9_9$	$39{\cdot}0_3$	$2{\cdot}_0$	
	1·259	$1{\cdot}6_5$	$39{\cdot}3_4$	$2{\cdot}_8$	13
	1·283	$2{\cdot}6_1$	$40{\cdot}0_9$	$4{\cdot}_8$	bis
	1·287	$3{\cdot}0_1$	$40{\cdot}2_2$	$5{\cdot}_1$	14
	1·344	$5{\cdot}9_4$	$41{\cdot}8_7$	$9{\cdot}_5$	
	1·349	$6{\cdot}2_0$	$42{\cdot}2_8$	$10{\cdot}_5$	
$LiBr$	1·224	$0{\cdot}0^0$	$38{\cdot}2_5$	$0{\cdot}_0$	
	1·250	$1{\cdot}4_4$	$39{\cdot}1_7$	$2{\cdot}_4$	13
	1·273	$2{\cdot}9_9$	$40{\cdot}1_5$	$5{\cdot}_0$	bis
	1·318	$5{\cdot}9_5$	$41{\cdot}8_2$	$9{\cdot}_3$	14
	1·381	$10{\cdot}2_3$	$44{\cdot}0_8$	$15{\cdot}_3$	
$NaCl$	1·224	$0{\cdot}0_0$	$38{\cdot}2_5$	$0{\cdot}_0$	13
	1·234	$0{\cdot}7_8$	$38{\cdot}8_0$	$1{\cdot}_4$	bis
	1·252	$2{\cdot}9_3$	$39{\cdot}7_3$	$3{\cdot}_9$	14

Gelöster Stoff	$d^{t°}_{4°}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t^0
NaJ	1·224	$0{\cdot}0_0$	$38{\cdot}2_5$	$0{\cdot}_0$	13
	1·281	$1{\cdot}9_0$	$39{\cdot}4_2$	$3{\cdot}_1$	13
	1·342	$4{\cdot}1_2$	$40{\cdot}7_0$	$6{\cdot}_4$	13
	1·425	$7{\cdot}2_5$	$42{\cdot}6_1$	$10{\cdot}_9$	13
$NaBr$	1·224	$0{\cdot}0_0$	$38{\cdot}2_5$	$0{\cdot}_0$	14
	1,261	$1{\cdot}9_3$	$39{\cdot}1_7$	$2{\cdot}_4$	bis
	1·298	$3{\cdot}8_5$	$40{\cdot}1_9$	$5{\cdot}_1$	15
	1·333	$5{\cdot}7_5$	$41{\cdot}0_2$	$7{\cdot}_2$	
KCl	1·224	$0{\cdot}0_0$	$38{\cdot}2_5$	$0{\cdot}_0$	
	1·237	$0{\cdot}8_8$	$39{\cdot}0_3$	$2{\cdot}_0$	13
	1·251	$2{\cdot}2_2$	$39{\cdot}6_6$	$3{\cdot}_7$	bis
	1·276	$4{\cdot}4_9$	$40{\cdot}6_2$	$6{\cdot}_2$	14
	1·309	$7{\cdot}7_0$	$41{\cdot}7_8$	$9{\cdot}_2$	
KJ	1·224	$0{\cdot}0_0$	$38{\cdot}2_5$	$0{\cdot}_0$	
	1·264	$1{\cdot}1_7$	$39{\cdot}0_6$	$2{\cdot}_1$	
	1·265	$1{\cdot}3_7$	$39{\cdot}3_9$	$3{\cdot}_0$	12
	1·326	$2{\cdot}8_9$	$40{\cdot}1_9$	$5{\cdot}_1$	bis
	1·334	$3{\cdot}4_8$	$40{\cdot}3_3$	$5{\cdot}_4$	13
	1·381	$5{\cdot}0_7$	$41{\cdot}1_3$	$7{\cdot}_6$	
	1·405	$5{\cdot}9_7$	$41{\cdot}8_6$	$9{\cdot}_4$	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Gelöster Stoff	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t°
KBr	$1{\cdot}224$	$0{\cdot}0_0$	$38{\cdot}2_5$	$0{\cdot}_0$	12
	$1{\cdot}252$	$1{\cdot}1_4$	$39{\cdot}0_0$	$2{\cdot}_0$	bis
	$1{\cdot}285$	$2{\cdot}7_1$	$39{\cdot}6_6$	$3{\cdot}_7$	13
	$1{\cdot}336$	$5{\cdot}0_9$	$40{\cdot}9_8$	$7{\cdot}_1$	

Gelöster Stoff	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t°
$CaCl_2$	$1{\cdot}226$	$0{\cdot}0_0$	$37{\cdot}2_1$	$0{\cdot}_0$	14
	$1{\cdot}235$	$0{\cdot}3_0$	$38{\cdot}3_1$	$3{\cdot}_0$	14
	$1{\cdot}255$	$1{\cdot}4_0$	$38{\cdot}3_9$	$4{\cdot}_6$	14
	$1{\cdot}269$	$2{\cdot}2_7$	$39{\cdot}3_6$	$5{\cdot}_8$	14
	$1{\cdot}276$	$2{\cdot}5_0$	$39{\cdot}5_8$	$6{\cdot}_4$	14
	$1{\cdot}306$	$4{\cdot}0_6$	$40{\cdot}5_1$	$8{\cdot}_9$	14

Tabelle 4.

Salze in verschiedenen Lösungsmitteln.

[Lö]sungs-[m]ittel	Gelöster Stoff	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t°
…$COOH$	$CaCl_2$	$1{\cdot}048$	$0{\cdot}0_0$	$27{\cdot}5_7$	$0{\cdot}_0$	21
		$1{\cdot}057$	$0{\cdot}8_0$	$27{\cdot}8_1$	$0{\cdot}_9$	21
		$1{\cdot}082$	$2{\cdot}3_4$	$28{\cdot}1_5$	$2{\cdot}_1$	21
		$1{\cdot}111$	$4{\cdot}4_2$	$28{\cdot}9_1$	$4{\cdot}_9$	21
		$1{\cdot}154$	$7{\cdot}4_4$	$30{\cdot}7_9$	$11{\cdot}_7$	21
…$COOH$	$C_{10}H_8$	$1{\cdot}048$	$0{\cdot}0_0$	$27{\cdot}5_7$	$0{\cdot}_0$	20
		$1{\cdot}047$	$1{\cdot}0_6$	$27{\cdot}6_4$	$0{\cdot}_3$	bis
		$1{\cdot}045$	$2{\cdot}8_6$	$27{\cdot}7_8$	$0{\cdot}_8$	
		$1{\cdot}042$	$4{\cdot}7_0$	$28{\cdot}1_1$	$2{\cdot}_0$	20·5
…$COOH$	$CaCl_2$	$0{\cdot}961$	$0{\cdot}0_0$	$26{\cdot}5_7$	$0{\cdot}_0$	
		$0{\cdot}964$	$0{\cdot}5_1$	$26{\cdot}9_4$	$1{\cdot}_4$	13·5
		$0{\cdot}970$	$1{\cdot}1_5$	$27{\cdot}1_0$	$2{\cdot}_0$	bis
		$0{\cdot}980$	$2{\cdot}4_0$	$27{\cdot}3_9$	$3{\cdot}_1$	16
		$0{\cdot}993$	$3{\cdot}7_0$	$27{\cdot}7_9$	$4{\cdot}_4$	
…$COOH$	$C_{10}H_8$	$0{\cdot}961$	$0{\cdot}0_0$	$26{\cdot}5_7$	$0{\cdot}_0$	15
		$0{\cdot}961$	$0{\cdot}5_9$	$26{\cdot}8_5$	$1{\cdot}_1$	15
		$0{\cdot}962$	$2{\cdot}2_1$	$27{\cdot}3_4$	$2{\cdot}_9$	15
		$0{\cdot}966$	$5{\cdot}5_4$	$27{\cdot}7_3$	$4{\cdot}_4$	15
		$0{\cdot}968$	$8{\cdot}0_0$	$27{\cdot}9_9$	$5{\cdot}_3$	15
…H_{16}	$C_{10}H_8$	$0{\cdot}718$	$0{\cdot}0_0$	$21{\cdot}9_2$	$0{\cdot}_0$	14·5
		$0{\cdot}724$	$2{\cdot}4_8$	$22{\cdot}1_1$	$0{\cdot}_9$	bis
		$0{\cdot}735$	$6{\cdot}3_0$	$22{\cdot}4_5$	$2{\cdot}_4$	
		$0{\cdot}741$	$8{\cdot}4_2$	$22{\cdot}6_3$	$3{\cdot}_3$	15·5
…H_6	$C_{10}H_8$	$0{\cdot}882$	$0{\cdot}0_0$	$29{\cdot}2_9$	$0{\cdot}_0$	
		$0{\cdot}886$	$1{\cdot}5_1$	$29{\cdot}4_1$	$0{\cdot}_4$	14
		$0{\cdot}892$	$4{\cdot}7_0$	$29{\cdot}6_2$	$1{\cdot}_1$	bis
		$0{\cdot}900$	$9{\cdot}2_6$	$29{\cdot}9_0$	$2{\cdot}_1$	15
		$0{\cdot}906$	$12{\cdot}2_7$	$30{\cdot}1_0$	$2{\cdot}_8$	
…H_5NH_2	$C_{10}H_8$	$1{\cdot}025$	$0{\cdot}0_0$	$44{\cdot}2_2$	$0{\cdot}_0$	14
		$1{\cdot}024$	$2{\cdot}4_4$	$44{\cdot}0_9$	$-0{\cdot}_3$	bis
		$1{\cdot}023$	$5{\cdot}5_4$	$43{\cdot}8_1$	$-0{\cdot}_9$	
		$1{\cdot}022$	$10{\cdot}4_5$	$43{\cdot}5_8$	$-1{\cdot}_5$	15

Lösungsmittel	Gelöster Stoff	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$	N	σ	$\Delta\sigma$	t°
CH_3COCH_3	$LiBr$	$0{\cdot}798$	$0{\cdot}0_0$	$24{\cdot}1_4$	$0{\cdot}_0$	13
		$0{\cdot}810$	$1{\cdot}1_2$	$24{\cdot}2_2$	$0{\cdot}_4$	13
		$0{\cdot}824$	$2{\cdot}2_8$	$24{\cdot}5_6$	$1{\cdot}_7$	13
		$0{\cdot}849$	$4{\cdot}3_7$	$24{\cdot}7_3$	$2{\cdot}_4$	13
CH_3COCH_3	LiJ	$0{\cdot}798$	$0{\cdot}0_0$	$24{\cdot}1_4$	$0{\cdot}_0$	13
		$0{\cdot}823$	$1{\cdot}5_6$	$24{\cdot}5_3$	$1{\cdot}_6$	bis
		$0{\cdot}849$	$3{\cdot}2_2$	$24{\cdot}8_2$	$2{\cdot}_8$	
		$0{\cdot}896$	$6{\cdot}2_2$	$25{\cdot}3_3$	$4{\cdot}_9$	14
C_5H_5N	$C_{10}H_8$	$0{\cdot}984$	$0{\cdot}0_0$	$37{\cdot}8_8$	$0{\cdot}_0$	14·5
		$0{\cdot}987$	$2{\cdot}9_4$	$38{\cdot}0_2$	$0{\cdot}_4$	bis
		$0{\cdot}990$	$6{\cdot}3_5$	$38{\cdot}1_3$	$0{\cdot}_7$	14·9
		$0{\cdot}996$	$12{\cdot}9_0$	$38{\cdot}3_7$	$1{\cdot}_3$	
C_5H_5N	$LiCl$	$0{\cdot}977$	$0{\cdot}0_0$	$36{\cdot}0_7$	$0{\cdot}_0$	20
		$0{\cdot}989$	$2{\cdot}8_3$	$36{\cdot}3_2$	$0{\cdot}_7$	20
		$1{\cdot}004$	$6{\cdot}1_9$	$36{\cdot}6_9$	$1{\cdot}_7$	20
C_5H_5N	$LiBr$	$0{\cdot}983$	$0{\cdot}0_0$	$37{\cdot}1_5$	$0{\cdot}_0$	14
		$1{\cdot}000$	$1{\cdot}7_0$	$37{\cdot}5_0$	$0{\cdot}_9$	14
		$1{\cdot}021$	$3{\cdot}7_4$	$38{\cdot}0_9$	$2{\cdot}_5$	14
C_5H_5N	LiJ	$0{\cdot}983$	$0{\cdot}0_0$	$37{\cdot}1_5$	$0{\cdot}_0$	14
		$1{\cdot}011$	$2{\cdot}3_3$	$37{\cdot}7_5$	$1{\cdot}_6$	14
		$1{\cdot}047$	$5{\cdot}1_2$	$38{\cdot}5_6$	$3{\cdot}_8$	14
		$1{\cdot}089$	$8{\cdot}3_5$	$39{\cdot}6_8$	$6{\cdot}_8$	14
C_5H_5N	NaJ	$0{\cdot}983$	$0{\cdot}0_0$	$37{\cdot}1_5$	$0{\cdot}_0$	14
		$1{\cdot}010$	$1{\cdot}6_9$	$37{\cdot}5_9$	$1{\cdot}_1$	14
		$1{\cdot}024$	$2{\cdot}6_3$	$37{\cdot}7_1$	$1{\cdot}_5$	14
		$1{\cdot}054$	$4{\cdot}3_9$	$38{\cdot}2_1$	$2{\cdot}_9$	14
C_5H_5N	HgJ_2	$0{\cdot}984$	$0{\cdot}0_0$	$37{\cdot}8_8$	$0{\cdot}_0$	
		$1{\cdot}014$	$0{\cdot}5_7$	$38{\cdot}4_7$	$1{\cdot}_6$	14·5
		$1{\cdot}063$	$1{\cdot}6_3$	$38{\cdot}9_2$	$2{\cdot}_6$	bis
		$1{\cdot}158$	$3{\cdot}6_0$	$38{\cdot}8_1$	$2{\cdot}_5$	14·9
		$1{\cdot}212$	$4{\cdot}7_2$	$38{\cdot}5_3$	$1{\cdot}_7$	

Über die Form von $\varDelta\sigma - N$-Kurven.

In wässerigen Salzlösungen sind bekanntlich die $\sigma - c$-Kurven zur Konzentrationsachse gewöhnlich konvex, besonders bei höheren Konzentrationen[1]); eine geradlinige Abhängigkeit aber, wenn sie überhaupt zutrifft, gilt meist nur für verdünntere Lösungen. Im Gegenteil konnten wir an nichtwässerigen Lösungen eine geradlinige Abhängigkeit zwischen σ und N am häufigsten gerade bei hohen Salzkonzentrationen feststellen. Nimmt man also als Koordinaten die Grössen $\varDelta\sigma$ und N, so erhält man für die konzentrierten nichtwässerigen Salzlösungen im allgemeinen Fall eine Gleichung vom Typus $\varDelta\sigma = mN + b$. Wenn $b = 0$ ist, so gilt die geradlinige Abhängigkeit im ganzen Konzentrationsintervall, wenn aber $b \neq 0$ ist, so wird die geradlinige Abhängigkeit nur in konzentrierten Lösungen beobachtet; offenbar ist, wenn $b > 0$, die Kurve von verdünnten Lösungen zur N-Achse konkav, wenn $b < 0$, ist sie dagegen konvex.

In der Tabelle 5 sind die m- und b-Werte für alle von uns untersuchten Systeme zusammengestellt; ebendaselbst sind in der Rubrik $N_{\min}$ die Salzkonzentrationen angeführt, von denen ab die geradlinige Abhängigkeit zwischen N und $\varDelta\sigma$ gerecht wird. Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, dass von allen untersuchten 68 Systemen nur in 6 Fällen die $\varDelta\sigma - N$-Kurve keinen geradlinigen Teil besitzt: konvex zur N-Achse von Anfang bis zu Ende sind Kurven von $HgCl_2$ und CdJ_2 in CH_3OH, auch von $CaCl_2$ und Naphthalin in Essigsäure, konkav von $HgCl_2$ in C_2H_5OH. Es ist dabei bemerkenswert, dass diese Ausnahmen gerade an solchen Systemen beobachtet werden, wo es besonders natürlich wäre, Komplexbildung zu erwarten. Besonders interessant sind die HgJ_2-Lösungen in Pyridin; hier geht die Kurve bei $N = 2{\cdot}5$ durch ein ziemlich deutlich ausgedrücktes Maximum; die molare Salzkonzentration, die dem Maximum entspricht, ist aber so gering, dass keine einzige der bekannten Verbindungen von HgJ_2 mit C_5H_5N diesem Verhältnis entsprechen kann.

Aus der Tabelle 5 ist auch zu ersehen, dass in einigen Lösungsmitteln fast gleich oft Kurven von allen drei Typen beobachtet werden, d. h. mit $b = 0$, $b > 0$ und $b < 0$, andere Lösungsmittel aber offenbaren eine besondere Vorliebe für die Kurven von einem bestimmten Typus; so sind z. B. von 19 Kurven im Methylalkohol 11 im Anfangsteil konvex zur N-Achse und nur 3 konkav (die übrigen 5 sind geradlinig

---

[1]) Siehe z. B. bei H. Stocker, Z. physikal. Ch. **94**, 149. 1920.

Tabelle 5. Zusammenstellung der *m*- und *b*-Werte.

Lösungsmittel	Gelöster Stoff	*m*	*b*	N_{min}
CH_3OH	$LiCl$	1·92	−0·74	2·0
	$LiBr$	2·76	−4·06	6·0
	LiJ	2·85	−3·75	6·0
	$NaBr$	1·95	−0·50	0·5
	NaJ	2·67	−0·95	3·0
	KJ	2·20	0·15	0·5
	$CaCl_2$	2·70	−0·80	1·0
	$CoCl_2$	2·78	−2·67	3·0
	$HgCl_2$	konvex zur *N*-Achse		
	ZnJ_2	2·92	—	—
	CdJ_2	konvex zur *N*-Achse		
	H_3BO_3	1·25	0·80	3·0
	Oxalsäure	1·82	−0·48	2·0
	Bernsteinsäure	1·47	—	—
	Apfelsäure	1·57	0·76	2·0
	Benzoesäure	1·47	—	—
	Pikrinsäure	1·60	—	—
	Acetamid	0·63	−0·16	2·0
	Naphthalin	1·50	—	—
C_2H_5OH	$LiCl$	0·63	1·81	2·0
	$LiBr$	0·83	—	—
	LiJ	1·41	−0·96	4·0
	NaJ	1·18	0·78	1·5
	ZnJ_2	2·13	—	—
	$CaCl_2$	0·81	1·38	2·0
	$HgCl_2$	konkav zur *N*-Achse		
	Benzoesäure	1·00	−1·00	3·0
	Acetamid	0·52	−0·38	2·0
	Naphthalin	0·65	0·55	1·0
$n\text{-}C_3H_7OH$	NaJ	0·66	—	—
	ZnJ_2	1·23	0·34	1·0
	$CaCl_2$	0·50	0·60	2·0
$n\text{-}C_4H_9OH$	Benzoesäure	0·57	—	—
	Naphthalin	0·33	0·29	1·0

Lösungsmittel	Gelöster Stoff	*m*	*b*	N_{min}
$i\text{-}C_5H_{11}OH$	NaJ	0·10	—	—
	ZnJ_2	0·53	—	—
	$CaCl_2$	0·12	—	—
	J	0·40	—	—
	H_2O	0·10	—	—
	Benzoesäure	0·37	1·10	3·0
	Naphthalin	0·23	0·60	1·0
$HCOOH$	$LiCl$	1·40	0·90	1·0
	$LiBr$	1·45	0·60	1·5
	LiJ	1·65	0·30	1·5
	$NaCl$	1·00	0·67	1·5
	$NaBr$	1·29	—	—
	NaJ	1·52	—	—
	KCl	1·00	1·60	1·5
	KBr	1·27	0·56	1·5
	KJ	1·41	0·78	1·5
	$CaCl_2$	1·57	2·43	1·0
CH_3COOH	$CaCl_2$	konvex zur *N*-Achse		
	Naphthalin	„	„	„
$n\text{-}C_3H_7COOH$	$CaCl_2$	0·95	0·90	1·0
	Naphthalin	0·45	1·80	2·0
$n\text{-}C_7H_{16}$	„	0·39	—	—
C_6H_6	„	0·22	—	—
$C_6H_5NH_2$	„	−0·14	—	—
C_5H_5N	„	0·10	—	—
	$LiCl$	0·28	—	—
	$LiBr$	0·65	—	—
	LiJ	0·88	−0·52	2·0
	NaJ	0·83	—	—
	HgJ_2	Maximum auf der $\Delta\sigma$—*N*-Kurve		
CH_3COCH_3	$LiBr$	0·55	—	—
	LiJ	0·70	0·50	2·0
	NaJ	0·75	—	—
C_4H_3COH	NaJ	0·66	—	—

vom Anfang bis zum Ende). Noch charakteristischer ist die Ameisensäure: hier wurde überhaupt keine einzige konvex verlaufende Kurve beobachtet, sondern hatten von 10 untersuchten Systemen 8 eine zur N-Achse konkave Kurve und 2 eine gerade Linie im ganzen gemessenen Konzentrationsintervall. Demnach ist die Form der $\Delta\sigma - N$-Kurve in mehreren Fällen für das betreffende Lösungsmittel weitgehend spezifisch.

Andererseits kann man, wenn man das Verhalten eines und desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln betrachtet, auch individuelle Besonderheiten des gelösten Stoffes wahrnehmen. Man überzeugt sich z. B. leicht davon (Tabelle 5), dass LiJ vorzugsweise Kurven gibt, die zur N-Achse konvex sind. Vergleicht man jetzt den b-Wert von LiJ mit denen von anderen Salzen in einem und demselben Lösungsmittel, so ist es leicht zu bemerken, dass, falls Salze mit einem Lösungsmittel kombiniert sind, das durch eine gewisse Vorliebe zur Bildung von konvexen Kurven gekennzeichnet ist, wir gerade für LiJ einen auffallend hohen (absoluten) b-Wert erhalten, z. B. $b = -3{\cdot}75$ für LiJ in CH_3OH. Wenn aber eine Kombination von LiJ mit einem Lösungsmittel vorliegt, das eher durch konkave $\Delta\sigma - N$-Kurven charakterisiert werden kann, z. B. mit der Ameisensäure, so kommt die Individualität des Salzes dadurch zum Ausdruck, dass der entsprechende b-Wert mehr oder weniger stark herabgesetzt wird (man vgl. z. B. den b-Wert von LiJ mit denen anderer Salze in CH_3OH einerseits und in HCO_2H andererseits). Im Gegenteil ist $LiCl$ eher geneigt, konkave $\Delta\sigma - N$-Kurven zu geben; deshalb erhalten wir in der Ameisensäure für dieses Salz einen relativ hohen b-Wert ($b = 0{\cdot}90$, die individuellen Eigenschaften beider Komponenten — des Salzes und des Lösungsmittels — addieren sich gewissermassen); im Methylalkohol aber erscheint $LiCl$ mit einem gegenüber den anderen Salzen herabgesetzten b-Wert ($b = -0{\cdot}74$, die Tendenzen des Lösungsmittels und des Salzes sind nach den entgegengesetzten Seiten gerichtet). Ähnlich verhält sich auch $CaCl_2$. Es versteht sich von selbst, dass im Endergebnis einer solchen Überlagerung von entgegengesetzt gerichteten Neigungen beider Komponenten auch $\Delta\sigma - N$-Gerade vom Typus $b = 0$ entstehen können.

Der Ersatz der Molprozente durch thermodynamische Aktivitäten bleibt praktisch ohne Einfluss auf die Gestalt der $\Delta\sigma - N$-Kurven. In der Tabelle 6 und Fig. 1 sind neben den Molbrüchen (n_L) auch die betreffenden Aktivitäten (a) des Lösungsmittels in den Lösungen von

Tabelle 6.

Lösungsmittel	Salz	n_L	a	$\Delta\sigma$
CH_3OH	KJ	1·0000	1·0000	0·0
		0·9919	0·9904	2·0
		0·9848	0·9816	3·5
		0·9732	0·9680	6·0
C_2H_5OH	$LiCl$	1·000	1·000	0·0
		0·977	0·967	3·3
		0·961	0·944	4·3
		0·934	0·906	6·0
		0·906	0·867	7·8
C_2H_5OH	$CaCl_2$	1·000	1·000	0·0
		0·991	0·990	1·8
		0·980	0·978	3·0
		0·962	0·957	4·5
		0·925	0·915	7·9

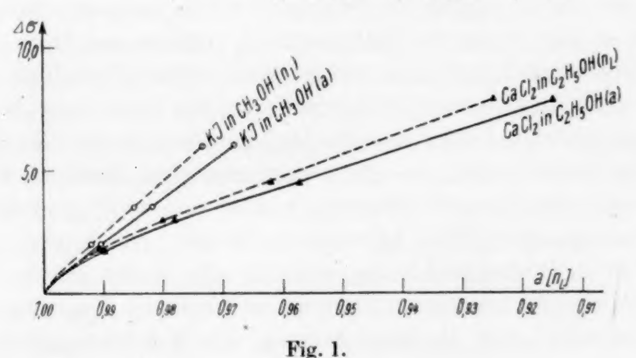


Fig. 1.

KJ in CH_3OH und $CaCl_2$ in C_2H_5OH angegeben. Die a-Werte sind aus den Daten von Tower und Germann[1]) und Hayward und Perman[2]) berechnet. Leider ist die Zahl der zur Verfügung stehenden Dampfdruckmessungen an nichtwässerigen Salzlösungen sehr gering und lässt ein systematisches Durchrechnen unseres Materials nicht zu, während die Benutzung ebullioskopischer Messungen aus Mangel an Daten über die entsprechenden Verdünnungswärmen unmöglich ist.

Der Einfluss der Oberflächenspannung von Komponenten.

Im Anschluss an Flüssigkeitsgemische wird bekanntlich öfters angenommen, dass feste Stoffe die Oberflächenspannung des Lösungsmittels insoweit erhöhen, als ihre eigene Oberflächenspannung höher

[1]) Tower und Germann, J. Am. chem. Soc. **36**, 2449. 1914. [2]) Hayward und Perman in Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1330. 1931.

wäre, als die des Lösungsmittels, wenn man sie im flüssigen Zustand bei der Versuchstemperatur haben könnte[1]). Wenn dabei die Bildung einer chemischen Verbindung zwischen beiden Komponenten der Lösung stattfindet, die zur Verminderung der Molekelzahl führt, so muss man eine grössere Erhöhung der Oberflächenspannung erwarten, als in Abwesenheit einer chemischen Wechselwirkung[2]). In der Tabelle 7 sind die Werte der Tangente des Neigungswinkels von $\Delta\sigma - N$-Kurven, also die m-Werte, für $C_{10}H_8$-Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben; diese Werte kann man in erster Annäherung als Mass der negativen Kapillaraktivität des gelösten Stoffes ansehen. Ebendaselbst ist auch die Oberflächenspannung der entsprechenden reinen Lösungsmittel angegeben. Ausserdem sind in einer besonderen Rubrik (m') die Grössen der Tangente des Neigungswinkels zusammengestellt, die nicht unter Benutzung von Molprozenten, sondern mit Hilfe von Molaritäten (Grammol $C_{10}H_8$ pro 1000 g Lösungsmittel) berechnet wurden. Wählt man Lösungsmittel ähnlicher chemischer Natur, ganz besonders aber, falls sie dabei dem betreffenden gelösten Stoffe (Naphthalin) gegenüber inaktiv sind, so dürfte man erwarten, dass die negative Kapillaraktivität dieses Stoffes um so höher sein wird, je niedriger die Oberflächenspannung des Lösungsmittels ist. An beiden Kohlenwasserstoffen, Benzol und n-Heptan, wird dies in der Tat beobachtet und dabei unabhängig davon, in welcher Weise die Konzentrationen, also unter oder ohne Berücksichtigung des Molekulargewichtes des Lösungsmittels, ausgerechnet sind. Ferner verringert Naphthalin ein wenig die Oberflächenspannung des Anilins ($m = -0{\cdot}14$) und erhöht die des Pyridins ($m = 0{\cdot}10$) in Übereinstimmung mit der Oberflächenspannung von beiden Lösungsmitteln (Anilin $44{\cdot}2_2$ und Pyridin $37{\cdot}8_8$), wobei hier die Verhältnisse sich so gestalten, als ob das Naphthalin nach seiner eigenen Oberflächenspannung eine Zwischenstellung zwischen dem Anilin und Pyridin einnehme. Im Einklang damit fanden wir bei höheren Temperaturen für Anilin $\sigma_{85-90^\circ} = 35{\cdot}4$, für Naphthalin $\sigma_{85-90^\circ} = 34{\cdot}5$ und für Pyridin $\sigma_{90^\circ} = 26{\cdot}5$.

Beim Übergang aber zu den Lösungsmitteln von einer anderen Natur, z. B. von den Kohlenwasserstoffen zum Methylalkohol, kann kein einfacher Zusammenhang mehr zwischen der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und der negativen Kapillaraktivität des Naphthalins entdeckt werden. Allein auch in den Lösungsmitteln von

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 77. 1922. [2]) R. Kremann, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, S. 505. 1928.

Tabelle 7.

Lösungsmittel	σ_0	m	m'
n-Heptan	$21{\cdot}9_2$	0·39	$3{\cdot}6_2$
Benzol	$29{\cdot}2_9$	0·22	$1{\cdot}6_2$
Anilin	$44{\cdot}2_2$	−0·14	$-1{\cdot}1_7$
Pyridin	$37{\cdot}8_8$	0·10	$0{\cdot}6_7$
Methylalkohol	$23{\cdot}3_0$	1·50	$3{\cdot}8_3$
Äthylalkohol	$22{\cdot}9_7$	0·65	$3{\cdot}2_2$
n-Butylalkohol	$24{\cdot}9_2$	0·33	$2{\cdot}5_0$
Gärungsisoamylalkohol	$24{\cdot}3_8$	0·23	$1{\cdot}7_5$
n-Buttersäure	$26{\cdot}5_7$	0·45	$3{\cdot}2_5$

ein und derselben chemischen Natur tritt diese einfache Abhängigkeit nur selten mit genügender Deutlichkeit zutage, öfter wird sie von anderen Einflüssen überlagert. Betrachten wir beispielsweise die Alkohole (Tabelle 7), so ist es leicht festzustellen, dass die m-Werte nicht mit σ_0, sondern eher mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Alkoholmolekel im engen Zusammenhang stehen; ähnliches Verhalten zeigen auch die m'-Werte, so dass es hier nicht etwa auf den sozusagen arithmetischen Einfluss von Molekulargewichten der betreffenden Alkohole ankommt, wie es vielleicht auf den ersten Blick erscheinen könnte. Auch an Benzoesäure und an anorganischen Salzen (Tabelle 5) wurde diese Abhängigkeit der negativen Kapillaraktivität des gelösten Stoffes von der Lage des Alkohols in der homologen Reihe beobachtet. Die Tatsache, dass die negative Kapillaraktivität der Lösungen durch die Vergrösserung der Zahl der Kohlenstoffatome in Lösungsmittelmolekeln herabgesetzt wird, möchten wir damit in Zusammenhang zu bringen, dass höhere Alkohole weniger zur Solvatbildung geneigt sind. Hätten es wir bei unseren Versuchen nur mit Salzlösungen zu tun, so könnte man freilich vor allem an Unterschieden im Ionisationsgrad denken, aber Naphthalin- und Benzoesäurelösungen, die sich ja ganz analog verhalten, machen diese Auffassung kaum zulässig. In der Alkoholreihe ist also der Einfluss der eigenen Oberflächenspannung des Lösungsmittels wahrscheinlich von chemischen Wirkungen überlagert.

Aus dem Vergleich verschiedener Salzlösungen in ein und demselben Lösungsmittel ergibt sich ohne weiteres die schon anfangs erwähnte umgekehrte lyotrope Anionenreihe $J > Br > Cl$ und normale Kationenreihe $Li > Na > K$ (Tabelle 5). Es könnte vielleicht auch hier versucht werden, die Umkehrung der Anionenreihe durch die Ober-

flächenspannungsverhältnisse bei geschmolzenen Salzen zu erklären, der Versuch lehrt aber, dass dies kaum zulässig ist: bei 730° bis 800° erhält man[1]) $\sigma_{NaCl} = 113^{\cdot}_{8}$, $\sigma_{NaBr} = 105^{\cdot}_{8}$, $\sigma_{NaJ} = 83^{\cdot}_{9}$, $\sigma_{KCl} = 95^{\cdot}_{8}$, $\sigma_{KBr} = 85^{\cdot}_{7}$ und $\sigma_{KJ} = 72^{\cdot}_{1}$, was vielmehr veranlassen könnte, die normale Anionenreihe zu erwarten.

Man dürfte wohl behaupten, dass, wenn es bei organischen Stoffen, sei es auch nur in wenigen Fällen, gelingt, den Einfluss der Oberflächenspannung der reinen Komponenten festzustellen, die Salzlösungen diese Möglichkeit durchaus nicht bieten; auch diese Tatsache, die aus der Tabelle 5 ohne weiteres hervorgeht, möchten wir auf chemische Wechselwirkung zwischen polaren Salz- und Lösungsmittelmolekeln zurückführen.

Der Einfluss der chemischen Wechselwirkung.

Es wäre zweifellos interessant, den Einfluss der chemischen Wechselwirkung an einem System zu untersuchen, welches aus Komponenten von möglichst gleicher eigener Oberflächenspannung zusammengesetzt wäre. Zu diesem Zwecke haben wir das System Pyridin—Ameisensäure gewählt (Tabelle 8 und Fig. 2); hier besitzen die beiden Stoffe praktisch ein und denselben σ_0-Wert, nämlich Pyridin $37^{\cdot}8_8$ Dyn/cm und Ameisensäure $37^{\cdot}2$ Dyn/cm. Aus der Fig. 2 ist zu ersehen, dass die σ—N-Kurve ein deutlich ausgedrücktes Maximum zeigt, dass einer bestimmten Verbindung, nämlich $C_5H_5N \cdot 4\ HCO_2H$ entspricht. Zum Vergleich ist auf derselben Zeichnung noch die σ—N-Kurve für Pyridin—Essigsäure-Gemische nach Messungen von N. A. Trifonow[2]) aufgetragen. Die Oberflächenspannung der Essigsäure ist viel niedriger als die des Pyridins, rein chemische Wirkung wird also hier vom Einfluss des Unterschiedes in σ_0-Werten beider Flüssigkeiten über-

Tabelle 8. Das binäre System C_5H_5N—HCO_2H.

N *HCOOH*	$d_{4°}^{t°}$	σ	N *HCOOH*	$d_{4°}^{t°}$	σ
$0^{\cdot}0_0$	0·984	$37^{\cdot}8_8$	$77^{\cdot}9_5$	1·211	$47^{\cdot}7_2$
$3^{\cdot}3_5$	0·992	$38^{\cdot}2_1$	$87^{\cdot}4_0$	1·216	$46^{\cdot}6_0$
$13^{\cdot}6_2$	1·006	$38^{\cdot}5_7$	$93^{\cdot}1_1$	1·226	$43^{\cdot}2_3$
$30^{\cdot}8_7$	1·036	$39^{\cdot}3_1$	$97^{\cdot}0_4$	1·229	$40^{\cdot}8_4$
$55^{\cdot}7_1$	1·113	$43^{\cdot}1_2$	$99^{\cdot}0_4$	1·227	$39^{\cdot}2_6$
$63^{\cdot}8_6$	1·149	$44^{\cdot}9_4$	$100^{\cdot}0_0$	1·226	$37^{\cdot}2_1$
$69^{\cdot}9_0$	1·178	$46^{\cdot}7_5$			

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, S. 203 bis 205. 1923.

[2]) N. A. Trifonow, Bl. Inst. rech. biol. Perm 7, 343. 1931.

lagert, und im Endergebnis kann kein Maximum mehr auf der σ—N-Kurve entdeckt werden, sondern nur starke positive Abweichungen von der Verbindungslinie.

Die Kurve des Systems $C_5H_5N-HCO_2H$ gehört also zu den wenigen bis jetzt erhaltenen $\sigma-c$-Kurven, die durch ein Maximum gehen; in den letzten Jahren hat mehrere solche Kurven N. A. Trifonow mit seinen Mitarbeitern entdeckt. Leider sind aber diese interessanten Messungen wenig zugänglich.

Aus den m-Werten der Tabelle 5 ist zu entnehmen, dass das Verhalten von anderen hier untersuchten organischen Stoffen — Säuren, Naphthalin und Acetamid — wenig spezifisch ist; Ähnliches hat bekanntlich schon G. Jäger[1]) an hochmolekularen aromatischen Verbindungen beobachtet. Vor wenigen Jahren aber haben W. Herz und E. Knäbel[2]) an Naphthalin- und Phenanthrenlösungen zum Teil andere Resultate erhalten: die σ—c-Kurven dieser Autoren sind für jedes Stoffpaar weitgehend spezifisch; Naphthalinlösungen in Benzol ergaben z. B. eine sehr interessante σ—c-Kurve, die bei grösseren Verdünnungen ($N = 1{\cdot}2$) durch ein Maximum geht usw. Unsere Resultate aber stehen in gutem Einklang eher mit den älteren Messungen von G. Jäger und bestätigen die Daten von W. Herz und E. Knäbel nicht.

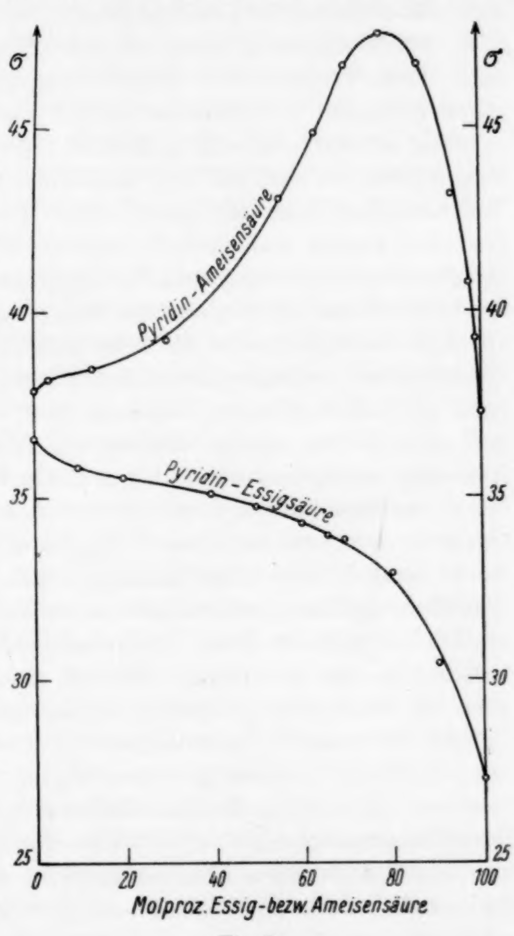


Fig. 2.

Ausser Ameisensäure in Pyridin sind die von uns untersuchten organischen Stoffe wenig geeignet, den Einfluss der chemischen

[1]) G. Jäger, Ber. Wien. Akad. **100**, 493. 1891. **102**, 158. 1892. [2]) W. Herz und E. Knäbel, Z. physikal. Ch. **131**, 402. 1928.

Wechselwirkung zutage zu bringen, die Salze dagegen ergeben ziemlich spezifische $\Delta\sigma$—N-Kurven, die es gestatten, einige Gesetzmässigkeiten festzustellen.

Wenden wir uns zunächst zum Methylalkohol als Lösungsmittel. CH_3OH wie auch viele andere hydroxylhaltige Stoffe ist bekanntlich kein differenzierendes Lösungsmittel[1]), so dass analog gebaute Salze, z. B. Alkalihalogenide, darin annähernd in gleichem Masse ionisiert sind. Beim Vergleich von Oberflächenspannung von methylalkoholischen Lösungen verschiedener uni-univalenter Salze kann man also in erster Annäherung wohl annehmen, dass bei formal gleichen Molarkonzentrationen auch die sich tatsächlich in der Lösung befindlichen Teilchenzahlen einander gleich sind. Im Anschluss an wässerige Lösungen könnte man deshalb vielleicht erwarten, dass die negative Kapillaraktivität analog gebauter Salze sich auch im Methylalkohol der Ionensolvatation symbat verändern wird. Nun hat aber H. Ulich[2]) aus Ionenbeweglichkeiten die Solvatation von „freien", also abdissoziierten Ionen in methylalkoholischer Lösung berechnet und normale lyotrope Reihen gefunden, welche ja auch aus elektrostatischen Gründen zu erwarten waren, während die Messungen der Oberflächenspannung, wenigstens insoweit dies die m-Werte anbetrifft, die schon öfters erwähnte umgekehrte lyotrope Anionenreihe, also $J > Br > Cl$ ergaben. Wir möchten diese Tatsache damit verknüpfen, dass bei jenen ziemlich hohen Salzkonzentrationen, mit denen man bei den Oberflächenspannungsmessungen zu tun hat, ein bedeutender Teil des im Alkohol gelösten Salzes in Gestalt von undissoziierten Molekeln vorliegt, so dass vorwiegend vielleicht nicht die Solvatationsverhältnisse der freien Ionen, sondern die der undissoziierten Salzmolekeln in Betracht kommen; diese letzteren aber entsprechen gerade der von uns gefundenen Reihenfolge von m-Werten: nach K. Fajans[3]) solvatisieren sich nämlich die Molekeln am stärksten, die aus ungleich grossen Ionen zusammengesetzt sind (Prinzip der Ionenkonkurrenz); bei den von uns untersuchten Alkalihalogeniden sind also die Reihen von $LiJ > LiBr > LiCl$, $NaJ > NaBr$, $LiJ > NaJ > KJ$, $LiBr > NaBr$ usw.

[1]) P. Walden, Elektrochemie von nichtwässerigen Lösungen. Siehe auch neuere Arbeiten desselben Autors, z. B.: Z. physikal. Ch. **131**, **33**. **1928**. **(A) 148**, 59, 60. 1930. **153**, 1. 1931 usw. [2]) H. Ulich, Trans. Farad. Soc. **23**, **392**. 1927. [3]) Kurt H. Meyer und M. Dunkel, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 556. 1931. Auch bei A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. 1931.

zu erwarten, die ja auch tatsächlich bei der Messung der Oberflächenspannung wiedergefunden waren (Tabelle 5). Im Methylalkohol sowie in den übrigen hier untersuchten organischen Lösungsmitteln, verändert sich also die negative Kapillaraktivität von Salzen der Solvatation von undissoziierten Salzmolekeln symbat, während in den praktisch fast vollständig dissoziierten wässerigen Salzlösungen die lyotropen Wirkungen auch bei höheren Konzentrationen (Messungen der Oberflächenspannung und der Löslichkeitsbeeinflussung) in erster Annäherung noch additiv aus Wirkungen einzelner Ionen zusammengesetzt werden können; wendet man sich aber den festen Hydraten oder auch sehr konzentrierten wässerigen Lösungen zu, so findet man bekanntlich auch hier, dass lyotrope Wirkungen eher dem Prinzip der Ionenkonkurrenz entsprechen[1]).

Besonders interessant sind die Halogenide der zweiwertigen Metalle (Tabelle 5 und Fig. 3); hier tritt besonders anschaulich die Tatsache zutage, dass der Ionisationsgrad in konzentrierten Lösungen und der Charakter der abdissoziierten Ionen nur einen bescheidenen Einfluss auf die Oberflächenspannung ausübt; so ist z. B. die Wirkung des praktisch undissoziierten Quecksilberchlorids ungefähr von der gleichen Grössenordnung wie die des gut ionisierten Calciumchlorids; es bleibt also schon hier der Eindruck, als ob die Wirkung der Vermehrung der Teilchenzahl infolge der Ionisation beim Calciumchlorid durch die stärkere Solvatation der $HgCl_2$-Molekeln nahezu ausgeglichen wird, obwohl dieses Beispiel sicher als ein übertriebener Fall angesehen werden darf. Überhaupt erhöhen die Salze von zweiwertigen Metallen die Oberflächenspannung von CH_3OH stärker als die Alkalisalze (Tabelle 5), obwohl vom Gesichtspunkt der Teilchenzahl bei gleichen molaren Konzentrationen man eher das Umgekehrte erwarten dürfte, da der Ionisationsgrad in CH_3OH-Lösungen beim Übergang von Alkalisalzen zu den Salzen zweiwertiger Metalle bekanntlich nahezu um das Doppelte verringert wird. Vom Standpunkt der Solvatbildung in konzentrierten Lösungen müsste man aber gerade bei den höher geladenen zweiwertigen, insbesondere nichtedelgasähnlichen Kationen in Verbindung mit grossen Anionen, z. B. mit dem Jodion, stärkere lyotrope Wirkungen erwarten; dies steht auch mit unseren Versuchsresultaten im besten Einklang.

---

[1]) Siehe z. B. Hydrate der Lithiumhalogenide (G. Hüttig und W. Steudemann, Z. physikal. Ch. **126**, 105. 1927).

Bei den einzelnen Salzen MX_2 (Tabelle 5 und Fig. 3) finden wir den grössten m-Wert bei ZnJ_2, dann kommt $CoCl_2$ und endlich $CaCl_2$; von diesen Salzen sind aber, sowohl was die Ionengrössen als auch was den Charakter der positiven Ionen anbetrifft am meisten ohne Zweifel gerade die ZnJ_2-Molekel (kleines nichtedelgasähnliches Zn^{++} und grosses J^--Ion)[1]) zur Solvatation geneigt; die zweite Stelle muss in dieser Hinsicht $CoCl_2$ (nichtedelgasähnliches Co^{++}-Ion, aber ein geringerer Unterschied in den Ionengrössen[2])) einnehmen, und die letzte — infolge der Edelgasstruktur des Ca^{++}-Ions — $CaCl_2$. Der Ionisationsgrad sinkt sicher merklich beim Übergang von $CaCl_2$ zu

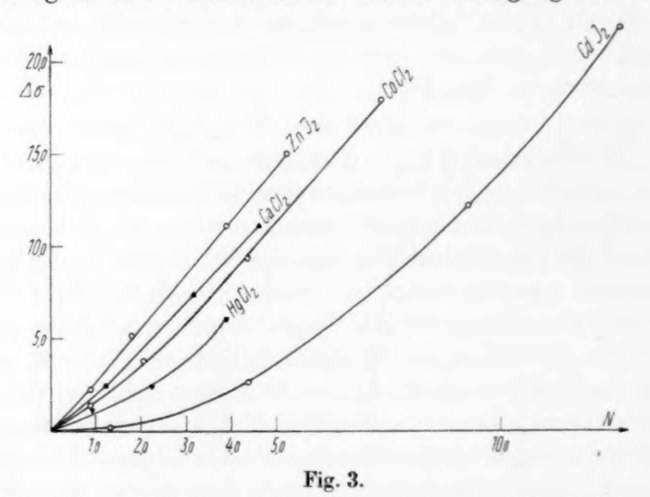


Fig. 3.

ZnJ_2, auch die Solvatationszahl des „freien" negativen Ions wird kleiner, und doch ist die lyotrope Wirkung von ZnJ_2 viel stärker als beim $CaCl_2$, was wohl dadurch am einfachsten zu erklären ist, dass in konzentrierten Salzlösungen die lyotrope Wirkung tatsächlich vorwiegend den undissoziierten Salzmolekeln zuzuschreiben ist.

Die Betrachtung der m-Werte bietet selbstverständlich die Möglichkeit, das Verhalten der verschiedenen Salze nur in konzentrierten Lösungen zu vergleichen; ergänzende Kenntnisse können gewonnen werden, wenn man sich an die verdünnten Lösungen wendet (Fig. 3 und auch die b- bzw. $N_{\min}$-Werte in der Tabelle 5). Hier lenkt die Tat-

[1]) A. E. van Arkel und H. J. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Kap. VIII und IX. 1931. [2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 69. 1931.

sache die Aufmerksamkeit auf sich, dass, je mehr das Salz zur Komplexbildung, insbesondere zur Autokomplexbildung Neigung hat, um so grössere Abweichungen von der geradlinigen Abhängigkeit in verdünnten Lösungen beobachtet werden (hohe b- und N_{min}-Werte); so unterscheidet sich z. B. die LiJ- oder $LiBr$-Kurve von derjenigen des Lithiumchlorids oder des Natriumjodids durch auffallend starke Krümmung im Anfangsteil ($b_{LiJ} = -3·75$, $b_{LiBr} = -4·05$). In dieser Hinsicht steht LiJ dem Cadmiumjodid nahe (Fig. 3), also einem Salz, das durch sein anormales Verhalten auch in wässerigen Lösungen schon seit langem klassisch geworden ist. — Die CdJ_2- und ZnJ_2-Kurven besitzen in konzentrierten Lösungen nahezu gleichen Neigungswinkel, in verdünnten Lösungen verhalten sich aber beide Salze ganz verschieden: die CdJ_2-Kurve liegt viel niedriger als andere $\Delta\sigma$—N-Kurven, obwohl sie bei hohen Salzkonzentrationen — gemäss starker Solvatation von CdJ_2-Molekeln — sehr steil nach oben gekrümmt ist, während ZnJ_2 eine gerade Linie vom Anfang bis zum Ende gibt. Zugleich ist es bekannt, dass CdJ_2 vielmehr zur Autokomplexbildung geneigt ist als ZnJ_2; auch im kristallinischen Zustand sind bekanntlich die Polarisationseinflüsse beim Cadmiumjodid viel stärker ausgesprochen (Schichtengitter), als dies beim Zinkjodid der Fall ist. — Ebenso ordnen sich die Kurven von Chloriden zweiwertiger Metalle nach der Grösse des Neigungswinkels zur N-Achse in konzentrierten Lösungen in die Reihe $HgCl_2(?) > CoCl_2 > CaCl_2$, aber infolge des verschiedenen Verhaltens der Salze in verdünnten Lösungen liegt am niedrigsten die $HgCl_2$-Kurve, dann folgt $CoCl_2$ und $CaCl_2$. Es bleibt also der Eindruck, dass bei grösseren Verdünnungen der Einfluss der Vermehrung der Teilchenzahl durch die Dissoziation die Oberhand gewinnt: im grossen und ganzen liegen in verdünnten Lösungen die $\Delta\sigma$—N-Kurven

Tabelle 9. Differenzierende Wirkung von einigen Lösungsmitteln auf die m-Werte.

Lösungsmittel	m_{LiCl}	m_{LiBr}	m_{LiJ}	m_{NaJ}
Methylalkohol . . .	1·92 $\xrightarrow{43·7\%}$	2·76 $\xrightarrow{3·3\%}$	2·85 $\xleftarrow{6·4\%}$	2·67
Äthylalkohol . . .	0·63 $\xrightarrow{31·7\%}$	0,83 $\xrightarrow{70·0\%}$	1·41 $\xleftarrow{49·8\%}$	1·18
Aceton	—	0·55 $\xrightarrow{27·3\%}$	0·70 $\xrightarrow{7·1\%}$	0·75
Pyridin	0·28 $\xrightarrow{132\%}$	0·65 $\xrightarrow{50·8\%}$	0·88 $\xleftarrow{6·0\%}$	0·83
Ameisensäure . . .	1·40 $\xrightarrow{3·6\%}$	1·45 $\xrightarrow{13·8\%}$	1·65 $\xleftarrow{8·5\%}$	1·52

von besser dissoziierten Salzen höher als die der schlechter dissoziierten, obwohl selbstverständlich auch hier die Solvatation von Ionen und Molekeln zu berücksichtigen ist (man vgl. z. B. ZnJ_2 und $CaCl_2$).

In höheren Alkoholen sinkt der Dissoziationsgrad der Salze, und allein schon deswegen könnte man eine entsprechende Verringerung des m-Wertes ein und desselben Salzes erwarten. Zwei Gründe jedoch lassen daran zweifeln, dass die beobachtete Gesetzmässigkeit in der Tat hauptsächlich mit der Ionisation der Salze verbunden ist: erstens tritt, wie schon oben ausgeführt wurde, eine genau ebensolche Gesetzmässigkeit auch bei den Nichtelektrolyten auf, und zweitens üben die höheren Alkohole auf die m-Werte der verschiedenen Salze eine deutlich ausgesprochene differenzierende Wirkung aus, was nicht der Fall sein musste, wenn die Ursache der Erscheinung im Dissoziationsgrade läge. In der Tat hat P. Walden bekanntlich gezeigt, dass, obgleich in den höheren Alkoholen einige typische „starke" Elektrolyte sich zu differenzieren beginnen, an den Alkalihalogeniden diese Erscheinung jedoch nicht beobachtet wird[1]). In bezug auf die m-Werte aber beginnt die differenzierende Wirkung des Lösungsmittels schon beim Äthylalkohol sich zu äussern (Tabelle 9). Als typisches „starkes" Salz erscheint hier LiJ, dessen m-Werte beim Übergang von CH_3OH zu C_2H_5OH am wenigsten herabgesetzt wird; $LiCl$ und $LiBr$ erleiden dagegen eine viel grössere Verringerung ihrer m-Werte, so dass die Unterschiede zwischen den Li-Halogeniden in C_2H_5OH um Vielfaches grösser sind, als dies in CH_3OH der Fall war.

Tabelle 10. Differenzierende Wirkung von Alkoholen.

Lösungsmittel	m_{NaJ}		m_{ZnJ_2}		m_{CaCl_2}
Methylalkohol	2·67	$\xrightarrow{9·4\%}$	2·92	$\xleftarrow{8·5\%}$	2·70
Äthylalkohol	1·18	$\xrightarrow{80·5\%}$	2·13	$\xleftarrow{163\%}$	0·81
n-Propylalkohol	0·66	$\xrightarrow{86·5\%}$	1·23	$\xleftarrow{146\%}$	0·50
Gärungsisoamylalkohol	0·10	$\xrightarrow{430\%}$	0·53	$\xleftarrow{130\%}$	0·23

Die Ursache der differenzierenden Wirkung von C_2H_5OH und auch der Abnahme der negativen Kapillaraktivität von Salzlösungen in höheren Alkoholen tritt bei der Vergleichung der m-Werte von NaJ

[1]) Siehe z. B. bei P. Walden, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 71. 1930. Auch P. Walden, Leitvermögen von Lösungen. 1924 usw.

und $CaCl_2$ mit denen von ZnJ_2 (Tabelle 10) besonders auschaulich zutage. Mit der Vergrösserung der Zahl der Kohlenstoffatome in Alkoholmolekel wird ZnJ_2 im Vergleich zu NaJ und $CaCl_2$ immer mehr zu einem „starken“ Salz, obwohl man nach dem Dissoziationsgrad vielmehr das Umgekehrte erwarten musste. Die Solvatationsverhältnisse bei den betreffenden Salzmolekeln aber lassen gerade die oben erwähnte Erscheinung erwarten. In der Tat, obgleich die polare Gruppe bei allen hier verwendeten Alkoholen sich am Ende des Molekels befindet und obwohl der Oberflächenbedarf der vertikal orientierten Molekel der höheren Alkohole ungefähr der gleiche ist (ausser bei CH_3OH und C_2H_5OH[1]), so müssen dennoch Gewicht und Länge der Kohlenwasserstoffkette sowohl auf die Zahl der Alkoholmolekel, die in die Solvathülle der Salzionen eintreten, als auch auf die Beständigkeit der zu bildenden Komplexe einen Einfluss ausüben. Je geringer aber die Neigung des Lösungsmittels ist sich mit den Salzen zu verbinden, destomehr hat man Grund eine differenzierende, auswählende Wirkung zu erwarten; nur einige sich am leichtesten solvatisierende Salze werden mit einem solchen Lösungsmittel in Verbindung treten, während ein Lösungsmittel, dass gern Solvate bildet, eher eine nivellierende Wirkung ausüben wird, ganz analog dem, wie das Wasser dank seiner grossen dissoziierenden Kraft auf die Ionisation verschiedener Salze eine stark ausgesprochene ausgleichende Wirkung hat. — Daher ist es begreiflich, dass im gegebenen Fall die „stärksten“, d. h. sich leichter als andere solvatisierenden Salze, LiJ und besonders ZnJ_2, sich aus der Reihe der übrigen Salze immer mehr herausheben, gerade beim Übergang zu den höheren Alkoholen. — Das Li^+-Ion solvatisiert sich sehr leicht, deshalb kann man im Anschluss an das oben Gesagte erwarten, dass an den Li-Salzen der Einfluss der Anionengrösse sich nicht besonders stark äussern werden, insbesondere beim Übergang von Br^- zu J^-; und tatsächlich ist im Methylalkohol der Unterschied zwischen den entsprechenden m-Werten gleich nur 3·3 %. Im Gegenteil, ist das Na^+-Ion viel weniger geneigt, Solvate zu bilden; deshalb muss man einen viel grösseren Einfluss der Grösse des negativen Ions erwarten, was auch durch die Messungen der Oberflächenspannung unterstützt wird, die einen Unterschied zwischen m_{NaBr} und m_{NaJ} um 36·9 % liefern. Ebenso macht auch die Differenz zwischen den gut solvatisierten Jodiden des Li und Na im ganzen nur 6·4 % aus, zwischen den schwächer solvatisierten Bromiden aber ganze 41·5 %. Man

[1]) Siehe z. B. Z. physikal. Ch. (A) **157**, 198. 1931.

dürfte also wohl schliessen, dass die negative Kapillaraktivität der Salze die Solvatationsverhältnisse von undissoziierten Molekeln sehr getreu wiedergibt.

Nach K. Meyer und M. Dunkel[1]) tritt die Hydroxylgruppe der Alkohole ungefähr gleich leicht in die Solvathülle sowohl der positiven, als auch der negativen Ionen ein. Im Gegenteil gehören die Ketone und Amine (besonders die tertiären) zu den „basischen" Lösungsmitteln, da sie in die Solvathülle nur vermittels der negativ geladenen Sauerstoff- oder Stickstoffatome eingebaut werden können. Diese Lösungsmittel müssen demnach hauptsächlich die positiven Ionen solvatisieren. Indessen ist aus der Tabelle 9 ersichtlich, dass die differenzierende Wirkung des Pyridins und Acetons in bezug auf die *m*-Werte sich nicht sehr von der Wirkung des Äthylalkohols unterscheidet; man gewinnt eher den Eindruck, dass im Äthylalkohol die Differenzierung etwas weiter geht, besonders, wenn man die Jodide des Lithiums und Natriums vergleicht. Es ist möglich, dass die Ursache dieser Analogie in den Verhältnissen der Ionengrössen der hier verwendeten Salze liegt: in unseren Versuchen war das positive Ion immer kleiner als das negative, deshalb erwiesen sich in den Alkoholen hauptsächlich die positiven Ionen als solvatisiert, dank welchem Umstande auch die Alkohole sich praktisch wie typische „basische" Lösungsmittel verhielten. Übrigens weist das Aceton in seiner differenzierenden Wirkung auf die *m*-Werte auch einige Besonderheiten auf: LiJ und NaJ wechseln darin ihre Plätze, so dass man die Reihe $NaJ > LiJ > LiBr$ erhält. Dieselbe Reihenfolge wird bekanntlich im Aceton auch nach dem Dissoziationsgrad beobachtet[2]). Dies könnte vielleicht erklärt werden, wenn man annimmt, dass beim Aceton die differenzierende Wirkung auf die α_v-Grössen über die Solvatations-

Tabelle 11. *m*-Werte verschiedener Salze in Ameisensäure.

KCl		*KBr*		*KJ*
1·00	—27 %→	1·27	—11 %→	1·41
NaCl		*NaBr*		*NaJ*
1·00	—29 %→	1·29	—17·8 %→	1·52
LiCl		*LiBr*		*LiJ*
1·40	—3·6 %→	1·45	—13·8 %→	1·65

[1]) K. Meyer und M. Dunkel, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 560. 1931. [2]) P. Walden, Z. physikal. Ch. (A) 148, 67. 1930. Leitvermögen von Lösungen, Leipzig 1924.

verhältnisse prävaliert und die *m*-Werte also stärker durch die Ionisationsunterschiede, als durch die Solvatation beeinflusst werden.

Eine etwas gesonderte Stellung nimmt Pyridin als Lösungsmittel ein. Ungeachtet der eigenen hohen Oberflächenspannung und geringen dissoziierenden Kraft des Pyridins, erhöhen die Salze seine Oberflächenspannung beträchtlich stärker, z. B. als dies beim Aceton der Fall ist. Hier machen sich, wie ja auch sonst beim Pyridin, die konstitutiven Einflüsse besonders stark geltend. Die differenzierende Wirkung des Pyridins auf die *m*-Werte (Tabelle 9) ist ziemlich gross, besonders wenn man $LiCl$ und LiJ vergleicht. Die Reihenfolge der Salze ist die für die *m*-Werte gewöhnliche, also $LiJ > NaJ > LiBr > LiCl$. P. WALDEN[1]) hat neuerdings festgestellt, dass in Pyridin die anorganischen Salze auch in bezug auf den Ionisationsgrad eine ähnliche Reihe ergeben ($Ag > Li > Na > K$), also gerade die Reihenfolge, die der Neigung der positiven Ionen zur Solvatation entspricht, während in anderen, weniger „basischen" Lösungsmitteln, z. B. im Aceton, eher eine umgekehrte Abhängigkeit beobachtet wird. Es stehen uns keine Messungen der Oberflächenspannung der $AgNO_3$-Lösungen im Pyridin zur Verfügung, aber vor wenigen Jahren fanden wir, dass ein Zusatz dieses Salzes zu den wässerigen Anilinlösungen ihre Kapillaraktivität fast völlig aufhebt[2]), so dass die Lösung praktisch dieselbe Oberflächenspannung erhält wie das reine Wasser[3]). Die Beständigkeit der Verbindungen des Ag^+-Ion (auch des Cu^{++}-Ions) mit Anilin, Pyridin und anderen Aminen wurde bekanntlich gerade in letzteren Jahren wiederholt festgestellt[4]).

In den saueren Lösungsmitteln müssen sich die Salze am leichtesten solvatisieren, deren Molekel aus einem grossen positiven und einem kleinen negativen Ion bestehen, z. B. CsF, da diese Lösungsmittel (z. B. Ameisensäure oder Phenol) vorwiegend in die Solvathülle des negativen Ions eintreten. Übrigens haben K. MEYER und M. DUNKEL gezeigt, dass die Kombination des Typus LiJ für die Solvatbildung auch in saueren Lösungsmitteln genügend günstig ist.

---

[1]) P. WALDEN, L. AUDRIETH und A. BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 337 bis 365. 1932. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **136**, 201. 1928. [3]) J. allg. Ch. (USSR) **2**, 245, 246. 1932. [4]) A. FRUMKIN und R. KULVARSKAJA, Z. anorg. Ch. **138**, 278. 1924. G. C. SCHMIDT und M. KELLER, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 341. 1929. M. AUMERAS und A. TAMISIER, Bl. Soc. chim. France (4) **53**, 97 bis 113. 1933. Auch A. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, S. 187 und 188. 1931.

Das einzige saure Lösungsmittel, in dem die typischen anorganischen Salze genügend löslich sind, um die Messungen der Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration zu gestatten, ist die Ameisensäure. Da uns das Salz vom Typus *CsF* nicht zur Verfügung stand, beschränkten wir uns auf die Untersuchung der Halogenide von *Li*, *Na*, *K* und *Ca*. Wie aus den Tabellen 5 und 11 zu ersehen ist, ergeben die Salze auch in der Ameisensäure die lyotropen Reihen $J > Br > Cl$ und $Li > Na > K$, aber die Differenzierung der Salze (Tabelle 11) ist sehr gering, wie es übrigens auch zu erwarten war.

Zusammenfassung.

1. Die Mehrzahl der Salze erhöht in konzentrierten Lösungen die Oberflächenspannung der organischen Lösungsmittel proportional zur Konzentration; in verdünnteren Lösungen werden um so stärkere Abweichungen gefunden, je mehr das Salz zur Komplexbildung geneigt ist.

2. Der Einfluss der eigenen Oberflächenspannung des gelösten Stoffes auf die Oberflächenspannung der Lösung lässt sich nur in wenigen Fällen verfolgen. Am häufigsten aber wird dieser Einfluss durch die Wirkung anderer Faktoren verdeckt.

3. Die elektrolytische Dissoziation der Salze hat im Sinne der Vergrösserung der in der Lösung befindlichen Teilchenzahl nur einen bescheidenen Einfluss auf die Fähigkeit der Salze, die Oberflächenspannung des Lösungsmittels zu erhöhen.

4. Die Salze, besonders in konzentrierten Lösungen, erhöhen vielmehr um so stärker die Oberflächenspannung, je stärker die Solvatation der undissoziierten Salzmolekel ist. Es kann ein Zusammenhang festgestellt werden zwischen den Grössen und Struktur von Salzionen einerseits und der Fähigkeit des Salzes die Oberflächenspannung zu erhöhen, andererseits (das Prinzip der Ionenkonkurrenz um das Lösungsmittel). In vollem Masse gelingt es jedoch, diesen Zusammenhang nur an den Lösungsmitteln ein und derselben Natur (Alkohole) zu verfolgen.

5. Es konnte die normale lyotrope Kationenreihe $Li > Na > K$ und die umgekehrte lyotrope Anionenreihe $J > Br > Cl$ festgestellt werden. Die umgekehrte Anionenreihe gibt bei den hier untersuchten Salzen die Solvatationsverhältnisse von undissoziierten Salzmolekeln wieder, im Gegensatz zum Wasser, wo die lyotropen Wirkungen auch in recht konzentrierten Lösungen der Ionensolvatation entstammen.

6. In der homologen Alkoholreihe nimmt die negative Kapillaraktivität der Lösungen (Salze und Nichtelektrolyte) mit der Vergrösserung der Zahl der Kohlenstoffatome in Lösungsmittelmolekeln ab.

7. Die höheren Alkohole (auch C_2H_5OH) äussern eine differenzierende Wirkung auf die Fähigkeit verschiedener Salze die Oberflächenspannung des Lösungsmittels zu erhöhen. Als „starke“ Salze erwiesen sich hier nicht die besser dissoziierten, sondern die stärker solvatisierten, z. B. LiJ im Vergleich zu $LiCl$, $LiBr$ und NaJ oder ZnJ_2, im Vergleich zu $CaCl_2$ und NaJ.

Diese Arbeit hat der eine von uns (P. P. Kosakewitsch) als Mitglied des Forschungsinstitutes für Chemie, Charkow, ausgeführt.

Charkow, Chemisches Laboratorium des Institutes für Volkswirtschaft.

Die Bildungsweise der Chlorhydrine.

VI. Mitteilung[1]: Einige höheren Homologen des Äthylenchlorhydrins.

Von

Harald Nilsson und Lennart Smith[2].

(Eingegangen am 12. 6. 33.)

Die α-Dimethyl-, Trimethyl-, Tetramethyl- und α-Diäthyläthylenchlorhydrine wurden untersucht in bezug auf alkalische und neutrale Zersetzungsgeschwindigkeit, und aus der letzten die Zusammensetzung der bei den Bildungsreaktionen gleichzeitig gebildeten Isomerengemische ermittelt. Substitution von Wasserstoff durch Methyl erhöht die alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit sehr stark, die neutrale dagegen nicht. Der wesentliche Inhalt der Abhandlung geht aus den Tabellen 1, 2a und 2b hervor.

1. Einleitung.

In einer vorigen Mitteilung sind die ersten Homologen des Äthylenchlorhydrins, die isomeren Propylenchlorhydrine, in bezug auf Bildungsweisen untersucht worden, in dieser Arbeit kommen α-Dimethyl-, Trimethyl-, Tetramethyl- und α-Diäthyläthylenchlorhydrine zur Untersuchung. Durch diese Mitteilung wird also die hier in Frage kommende Chemie der einfachen aliphatischen Chlorhydrine zu einem gewissen Abschluss gebracht. Von den genannten höheren Homologen sind die ersten, die beiden isomeren Dimethylderivate, mehrerseits untersucht worden, insbesondere ihre Bildungsweisen, über die man sehr verschiedene Meinungen ausgesprochen hat[3]). Weiter sind für Dimethyl- und Trimethylverbindung die alkalischen Zersetzungsgeschwindigkeiten bestimmt worden (W. Evans[4])); es war indessen sehr wünschenswert seine Bestimmungen zu wiederholen.

Wir haben hier wie in den vorigen Mitteilungen mit kinetischen Methoden gearbeitet, und zwar, da die alkalischen Geschwindigkeitskoeffizienten meistens so hoch sind, dass sie genauen Resultaten in gewissen Fällen im Wege stehen, auch mit kinetischen Bestimmungen

---

[1]) Frühere Mitteilungen: L. Smith, Z. physikal. Ch. **92**, 717. **93**, 59. 1918; **94**, 691. 1920. [2]) Das Manuskript ist von mir (Smith) verfasst worden; die Versuche (sowie auch deren Berechnungen) hat Nilsson im hiesigen Laboratorium auf meiner Aufforderung vor etwa 10 Jahren ausgeführt. Die Resultate werden in aller Kürze mitgeteilt. [3]) Butlerow, L. Henry, A. Krassuski. [4]) W. Evans, Z. physikal. Ch. **7**, 337. 1891.

in neutraler Lösung. Die Zusammensetzung der Isomerengemische lässt sich nämlich hier, wo bei jedem Chlorhydrinpaar ein Isomeres ein tertiäres Kohlenstoffatom hat, vorzüglich nach A. Michael und V. Leigthon[1]) bestimmen, wie weiter unten besprochen wird.

Die möglichen Bildungsweisen sind:

I. Grignard-Reaktion mit chlorsubstituierten Estern oder Ketonen:

$$\text{z. B.}\ ClCH_2\cdot COOC_2H_5 + 2\,CH_3MgJ \rightarrow Cl\,CH_2\cdot C{<}\begin{matrix}CH_3\\ OH\\ CH_3\end{matrix}$$

II. Addition von Chlorwasserstoff an Äthylenoxyde:

$$\text{z. B.}\ (CH_3)_2\cdot \underset{O}{\underbrace{CH\quad CH_2}} + HCl \rightarrow (CH_3)_2\,C(OH)\cdot CH_2Cl\ \text{oder}\ (CH_3)_2\,C\,Cl\cdot C\,H_2OH.$$

III. Addition von Hypochlorit an ungesättigten Kohlenwasserstoff, mit demselben zwei Reaktionsmöglichkeiten wie in II.

Die zwei ersten Reaktionen wurden bei sämtlichen Substanzen ausgeführt, die dritte nur bei Isobutylenchlorhydrin.

2. Allgemeine Übersicht der Resultate.

Die kinetische Analyse geschah erstens durch Bestimmung der alkalischen Zersetzungsgeschwindigkeit. Diese gibt in der Regel direkt an, ob eine reine Verbindung oder ein Isomerengemisch vorliegt oder nicht. Im letzten Fall liefert sie auch die Möglichkeit, die Zusammensetzung des Gemisches zu bestimmen. Aus schon angeführten Gründen haben wir indessen den Gehalt an Isomeren mit tertiärem Chlor (z. B. $R_2CCl\cdot CH_2OH$) hier nach Michael bestimmt durch Messung der totalen Chlorabspaltung in neutraler Lösung, wo das andere Isomer ($R_2C(OH)\cdot CH_2Cl$) nicht zerfällt. Durch Messung der Geschwindigkeit dieser Chlorabspaltung, welche sich als eine reine monomolekulare Reaktion erwies, konnten wir eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Konzentrationsbestimmung gewinnen. Eine erweiterte Bestätigung derselben gab nun die Bestimmung der alkalischen Zersetzungsgeschwindigkeit wie folgt.

Folgende Bezeichnungen werden eingeführt: k, k_α und k_β = alkalische Zersetzungsgeschwindigkeiten für Totalmenge bzw. Isomeren; a, a_α und a_β = Anfangskonzentrationen; x, x_α und x_β = Kon-

[1]) A. Michael und V. Leigthon, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2789. 1906.

zentrationen der zersetzten Mengen (also $a = a_\alpha + a_\beta$; $x = x_\alpha + x_\beta$). Nun gilt[1])

$$\frac{k_\alpha}{k_\beta} = \frac{\ln \frac{a_\alpha}{a_\alpha - x_\alpha}}{\ln \frac{a_\beta}{a_\beta - x_\beta}}.$$

Die Grösse a_β (Anfangskonzentration des Chlorhydrins mit tertiärem Chlor) wird im Anfangsgemisch in Übereinstimmung mit MICHAEL und LEIGTHON bestimmt. Bei der alkalischen Zersetzung lässt sich dann auch zu jeder Zeit die entsprechende Konzentration $(a_\beta - x_\beta)$ nach Neutralisation gemäss dieser Autoren ermitteln. Da weiter a und x bekannt sind, lässt sich $(a_\alpha - x_\alpha)$ berechnen, und folglich kann das für die ganze Reaktion konstante Verhältnis $\frac{k_\alpha}{k_\beta}$ berechnet werden. Ist auch k_α bekannt (die α-Form erhält man nach Reaktion I oben rein), erhält man schliesslich auch k_β. Alle diese Folgerungen der Theorie haben sich nun als stichhaltig erwiesen, soweit die hier obwaltenden experimentellen Schwierigkeiten ersehen lassen (vgl. den experimentellen Abschnitt).

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenfassung der Resultate. Als Vergleich sind Äthylenchlorhydrin und die Propylenchlorhydrine[2]) mitgenommen. In der Tabelle bedeutet k_{50} der alkalische Geschwindigkeitskoeffizient bei 50% der Zersetzung. Diese Grösse ist angegeben, weil die Koeffizienten im Laufe der Reaktion ein wenig abnehmen, was eine Folge einer Reihe von hier unvermeidlichen Versuchsfehlern ist[3]), vor allem der hohen Zersetzungsgeschwindigkeit; k_{neutr} = Geschwindigkeitskoeffizient in neutraler Lösung, $\frac{\%\,\alpha}{\%\,\beta}$ = Verhältnis der von diesen Isomeren gebildeten Mengen (in der Tabelle in Prozenten angegeben) bei Reaktion II oben. Für die Reaktion III kann keine solche Verhältniszahl angegeben werden, weil diese Reaktion im Gegensatz zu Reaktion II sich in wässeriger Lösung abspielt, wobei das β-Isomer wahrscheinlich vollständig zerstört wird, ehe das Chlorhydrin in Äther aufgenommen werden kann. Schliesslich wird daran erinnert, dass Reaktion I nur zu α-Form führen soll. Dies ist wenigstens bei Isobutylenchlorhydrin der Fall (Substanz III, Tabelle 3). Bei Substanzen IV und VI sind die experimentellen Fehler zu gross,

1) Siehe SMITH, Z. physikal. Ch. **95**, 69. 1920. 2) SMITH, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 153. 1931 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3143. 1922. 3) Hiervon näher in der soeben erwähnten Mitteilung in Z. physikal. Ch. (A) **152**.

um sichere Entscheidungen zuzulassen. — Die Temperatur ist überall, wo nichts besonders bemerkt wird, 18°.

Tabelle 1. Zusammenfassung.

Substanz	k_{50}	$\frac{k_\alpha}{k_\beta}$	%	$\frac{\% \alpha}{\% \beta}$	k_{neutr}
I $CH_2OH \cdot CH_2Cl$	0·31 [1]				
II α $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ α	6·5	3·8	83	5	
II β $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2OH$ β	1·7 [2]		17		
III α $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2Cl$ α	78	1·01	43	0·8	
III β $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2OH$ β	77		57		0·00393
IV α $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3$ α	424	0·67	33	0·5	
IV β $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ β	633		67		0·00206
V $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CCl(CH_3)_2$	3600 [3]				0·00359
VI α $(C_2H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2Cl$ α	179	0·50	32	0·5	
VI β $(C_2H_5)_2 \cdot CCl \cdot CH_2OH$ β	358		68		0·0267

Die Tabelle zeigt erstens, dass hier die Regel von A. Michael[4]) gut stimmt, ja so gut, wie man es überhaupt bei dieser Versuchsgenauigkeit erwarten kann: die Grössen $\frac{k_\alpha}{k_\beta}$ und $\frac{\% \alpha}{\% \beta}$ sind also überall bei demselben Isomerenpaar etwa gleichgross. Für die Chlorhydrine ist nunmehr die Gültigkeit dieser Regel bei so vielen Typen von Verbindungen gezeigt worden, dass diese Übereinstimmung nicht mehr als ein Spiel des Zufalles betrachtet werden kann, auch im Hinblick auf die Nichtübereinstimmung bei den Glycidsäuren[5]).

Die Tabelle zeigt weiter, dass Substitution von Wasserstoff durch Methyl die alkalische Hydrolysegeschwindigkeit stark erhöht, wogegen die neutrale Hydrolyse (bei den tertiären Chloriden) fast gar nicht und eher in entgegengesetzter Richtung beeinflusst wird. Um einen besseren Überblick über die Wirkung der Substitution in den verschiedenen Fällen geben zu können, habe ich dieselbe durch eine besondere Zusammenfassung beleuchten wollen (Tabelle 2a und 2b). Die meisten Bezeichnungen wie oben: m = Methyl, $ä$ = Äthyl.

Betrachten wir zunächst in Tabelle 2a die Chlorhydrinreihe mit tertiärem Chlor, so sehen wir, dass bei der alkalischen Hydrolyse die

[1]) Berechnet aus dem Wert für 25° in etwa 0·01 norm. Lösung [Z. physikal. Ch. (A) **152**, 153. 1931] mit einem logarithmischen Temperaturkoeffizienten = 0·0477. [2]) Berechnet aus dem Wert für die α-Verbindung unter Annahme desselben Verhältnisses $k_\alpha : k_\beta$ wie bei 25°. [3]) Berechnet aus dem Wert für 0° = 500, vgl. Bem. 1. [4]) A. Michael, J. pr. Ch. **60**, 291. 1899. [5]) Smith, Z. physikal. Ch. **94**, 691. 1920.

Tabelle 2a. Ersatz von *H* durch Methyl.

	Ersatz von *H* an *OH*			Ersatz von *H* an *Cl*		
Subst.	H_2CCl H_2COH	H_2CCl $mHCOH$	H_2CCl m_2COH	H_2COH H_2CCl	H_2COH $mHCCl$	H_2COH m_2CCl
k_{alkal}	0·31	6·5	78	0·31	1·7	77
Verhältnis	1	: 22	: 250	1	: 5·5	: 250
Subst.	m_2CCl H_2COH	m_2CCl $mHCOH$	m_2CCl m_2COH	m_2COH H_2CCl	m_2COH $mHCCl$	m_2COH m_2CCl
k_{alkal}	77	627	3600	78	424	3600
Verhältnis	1	: 8	: 47	1	: 5·5	: 46
k_{neutr}	0·00393	0·00206	0·00359			
Verhältnis	1	: 0·5	: 0·9			

Tabelle 2b. Ersatz von Methyl durch Äthyl.

	Ersatz von CH_3 an *OH*		Ersatz von CH_3 an *Cl*	
Subst.	H_2CCl m_2COH	H_2CCl $ä_2COH$	H_2COH m_2CCl	H_2COH $ä_2CCl$
k_{alkal}	78	179	77	358
Verhältnis	1	: 2·3	1	: 4·7
k_{neutr}			0·00393	0·0267
Verhältnis			1	: 6·7

zuerst hinzukommende Methylgruppe etwa denselben Einfluss ausübt wie die zweite; bei der neutralen Hydrolyse haben die Methylgruppen eine sehr kleine Wirkung, in der Tat von ziemlich genau derselben Grösse wie die Wirkung von Methylsubstitution im Alkoholradikal von Fettsäureestern auf die saure Hydrolyse derselben.

Vergleichen wir die beiden Reaktionsformeln:

$$R_2CCl \cdot CH_2OH + OH' = R_2C \cdot CH_2 + H_2O + Cl' \text{ (mit } O \text{ brückend zwischen } C \text{ und } CH_2) \quad \text{und}$$

$$R_2CCl \cdot CH_2OH = R_2C : CHOH + H^{\cdot} + Cl' \rightarrow R_2CH \cdot CHO^{1)},$$

so liegt es nahe anzunehmen, dass im ersten Fall die sterischen Bedingungen eine viel grössere Rolle spielen müssen als im zweiten, wo die Bindungsfestigkeit des abgespaltenen Chlors entscheidend sein könnte. Wäre diese Auffassung richtig, dann gäben die Verhältniszahlen 1:0·5:0·9 (Tabelle 2a) für die neutrale Hydrolyse an, dass das Hinzukommen von neuem Methyl an der Hydroxylgruppe

---

[1]) Michael und Leigthon, loc. cit. Bei Tetramethyläthylenchlorhydrin ist ja die gleiche Reaktionsformel nicht verwendbar, die primäre Reaktion dürfte jedoch dieselbe sein.

die Affinität des Chlors zum Kohlenstoff beinahe nicht beeinflusst. Da weiter diese Methylsubstitution wahrscheinlich die Bindungsfestigkeit des Hydroxylwasserstoffes eher vermehrt als vermindert (vgl. z. B. die alkalische Esterhydrolyse), so dürften wir die ganze Steigerung bei der alkalischen Zersetzung (die Reihe 1:8:47 bzw. 1:22:250) dem verminderten Abstand zwischen Hydroxylwasserstoff und Chlor zuschreiben. In analoger Weise könnte man vielleicht aus Tabelle 2b schliessen (Substanzen IIIβ und VIβ), dass Substitution von an Chlor gebundenem Methyl durch Äthyl die Bindungsfestigkeit dieses Chlors zwar vermindert, dass aber der Abstand zwischen Chlor und Hydroxylwasserstoff durch diesen Ersatz nicht beeinträchtigt wird. Doch sind Schlüsse dieser Art immer sehr unsicher.

Gemäss der Theorie[1]) soll bei einer Temperatursenkung die Bildung derjenigen Isomere relativ mehr begünstigt werden, welche am leichtesten gebildet wird. Bei annähernder Gleichheit der Bildungsgeschwindigkeiten (wie z. B. bei Isobutylenoxyd) ist die Wirkung einer Temperatursenkung weniger bemerkbar. Hier wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen Additionen von Chlorwasserstoff an Isobutylenoxyd ausgeführt: $-5°$ gab 58% und $-80°$ gab 49% β-Form. In Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten ist man auf Grund dieses (einzelnen) Versuches nur zu der Behauptung berechtigt, dass die Folgerung bei annähernder Gleichheit wahrscheinlich erfüllt ist.

Allgemeine Bemerkungen zur Methodik.

Bei den Synthesen begegnet man gewissen Schwierigkeiten. Die zu α-Chlorhydrinen führende, schon erwähnte Grignard-Synthese gibt bei Verwendung von Magnesiummethyljodid (Substanzen IIIα, IVα) jodhaltige Produkte[2]), welche bei Destillation bei gewöhnlichem Druck Jod abspalten. Durch mehrere Destillationen unter Entfernung des Jodes aus den Destillaten konnten wir analysereine Verbindungen darstellen, doch mit kleiner Ausbeute (20 bis 25%). Die Grignard-Synthese bei VIα unter Verwendung von Äthylmagnesiumbromid gab ein von einem Alkohol verunreinigtes Chlorhydrin. Hier wurde die Totalkonzentration des Chlorhydrins durch totale Hydrolyse bestimmt. Die kinetischen Bestimmungen beweisen innerhalb der experimentellen Fehler die Einwandfreiheit dieses Verfahrens, welches auch bei der aus Pinakon dargestellten Substanz V benutzt wurde.

Die Geschwindigkeitsmessungen mit β-Chlorhydrinen in neutraler Lösung[3]) brauchen keine besondere Erörterung; diese Ge-

[1]) Siehe Smith, Z. physikal. Ch. 94, 691. 1920. [2]) Siehe z. B. B. Fourneau-Tiffeneau, C. r. 145, 437. 1907. [3]) Geschwindigkeit berechnet aus

$$k_{\text{neutr}} = \frac{1}{t} \ln \frac{a_\beta}{a_\beta - x_\beta}.$$

schwindigkeiten waren auch deswegen notwendig zu kennen, weil sie in gewissen Fällen so gross waren, dass auf Grund derselben bei der Bestimmung der alkalischen Zersetzung gewisse Korrektionen notwendig wurden. Die alkalische Zersetzung bei reinen α-Chlorhydrinen konnte ganz einfach durch Mischen von Alkalilösung und Chlorhydrinlösung von bekannten Konzentrationen bestimmt werden[1]). Wenn das Chlorhydrin in wässeriger Lösung mit merkbarer Geschwindigkeit zerfällt, kann die Chlorhydrinlösung nicht im voraus bereitet werden. Darum wurde bei den Isomerengemischen III und IV folgendes Verfahren benutzt: Die in Wägeröhrchen abgewogene Substanz wurde mit 2·5 cm^3 Wasser versetzt, kräftig zu Emulsion geschüttelt und sofort in die Alkalilösung zur Zeit = 0 hineingeworfen. Hierbei kommt die Substanz vor der Reaktion nur etwa während $^1/_2$ Minute mit Wasser in Berührung, was zu vernachlässigen ist. Bei Chlorhydrin VI ($\alpha + \beta$), bei welcher die Zersetzung in neutraler Lösung am grössten ist, wurde schliesslich das Chlorhydrin aus einer Wägepipette direkt in die Alkalilösung hineingeblasen. Das Lösen der Substanz nimmt wahrscheinlich einige Sekunden in Anspruch, wodurch, weil keine Korrektion hierfür angebracht werden kann, etwas zu kleine Geschwindigkeitskoeffizienten entstehen, da nämlich die erste Messung wegen der grossen Geschwindigkeit schon bei $t = 0·5$ Minuten gemacht werden muss.

Die Reaktion in alkalischer Lösung wurde durch Sauermachen mit Salpetersäure in bestimmter Menge unterbrochen und der Überschuss von Säure mit Alkali titriert. Für den „neutralen“ Zerfall während des Neutralisierens wurde bei Substanz VI korrigiert.

Die Konzentration des Chlorhydrins bei den Messungen war im allgemeinen 0·005 bis 0·008 mol. mit Alkali etwa in derselben Menge (in einem Fall 0·003 mol.).

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass die totalen Fehler ziemlich grosse Beträge erreichen können. Wir schätzen etwa 5% und bisweilen noch mehr für die einzelnen Bestimmungen.

Die alkalischen Koeffizienten fallen im Laufe der Reaktion zwischen 20 bis 80% Zersetzung um etwa 15% ihrer Werte. Der mittlere Koeffizient (k_{50}) ist graphisch berechnet. Der zur Zeit $t = 0$ extrapolierte Koeffizient (wahrscheinlich die „richtige“ Konstante) ist etwa 6 bis 7% grösser als k_{50}.

[1]) Dasselbe Verfahren musste bei Substanz V wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung benutzt werden, wobei die nötigen Korrektionen angebracht wurden.

Experimentelles.

α-Dimethyläthylenchlorhydrine.

α-Verbindung aus Chloressigsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid: Ausbeute 20%, Sdp. 127° bis 128·5°.

Analyse: ber. *C* 44·26, *H* 8·36, *Cl* 32·67.
gef. *C* 43·87, *H* 8·40, *Cl* 32·50.

Alkalische Zersetzung in Tabelle 3. — α-Verbindung aus Isobutylen (dargestellt aus Isobutyljodid und Alkali) und unterchloriger Säure in der Hauptsache nach Krassuski[1]); Analyse: gef. *C* 44·06, *H* 8·32, *Cl* 32·56. Alkalische Zersetzung in Tabelle 4. — In den Tabellen bedeutet *V* Volumen der Versuchslösungen, *t* Minuten, *k* ist der „Durchschnittsgeschwindigkeitskoeffizient" für ein Isomerengemisch, berechnet aus *t*, *a*, *b* und *x* nach der gewöhnlichen bimolekularen Formel.

Tabelle 3.
$a = b = 0·00604$. $V = 142·6$ cm³.

t	x	k_{α}
0·5	0·00121	83·0
1·5	0·00254	80·1
4	0·00390	75·4
9	0·00485	75·0

Tabelle 4.
$a = b = 0·00641$. $V = 143·1$ cm³.

t	x	k_{α}
0·5	0·00135	83·2
2	0·00316	75·8
4·75	0·00436	69·8
9	0·00511	68·1

Tabelle 3 gibt $k_{50} = 78·5$, eine Parallelbestimmung gab 77·5: $M = 78·0$. Tabelle 4 gibt $k_{50} = 76·0$, eine Parallelbestimmung gab 76·8: $M = 76·4$.

Die kinetische Untersuchung zeigt, dass die Substanzen beide reine α-Verbindungen sind. — Bei 10° wurde gefunden (für Chlorhydrin aus Isobutylen): $k_{50} = 31·4$ und 30·7 ($M = 31·0$) und für 0·3°: $k_{50} = 9·63$ und 9·60 ($M = 9·62$). Hieraus und aus $M = 76·4$ (für 18°) wird berechnet:

$$\frac{k_{20^\circ}}{k_{10^\circ}} = 3·06 \quad \text{und} \quad \frac{k_{10^\circ}}{k_{0^\circ}} = 3·35.$$

α- und β-Chlorhydringemisch aus Chlorwasserstoff und Dimethyläthylenoxyd (dargestellt aus Isobutylenchlorhydrin und gepulvertem Kaliumhydroxyd). Reinigung durch Destillation unter vermindertem Druck; Sdp.$_{50}$ = 60° bis 61°; Analyse: gef. *C* 44·47, *H* 8·31, *Cl* 32·60; 0·1405 g Substanz gelöst in Wasser verbrauchte

[1]) Krassuski, J. prakt. Ch. (2) **75**, 240. 1907.

nach 3 Tagen 6·75 cm³ 0·1118 norm. Baryt, was 58·3 % β-Form entspricht. Wir sehen, dass der empirische Koeffizient k (Tabelle 6) bei etwa gleichen Werten für k_α und k_β auch eine Konstante darstellt. — Neutrale Zersetzung in Tabelle 5, alkalische in Tabelle 6.

Tabelle 5.
$a_\beta = 0·0543$.

t	x_β	k_{neutr}
88	0·0165	0·00412
167	0·0259	0·00388
255	0·0343	0·00392
358	0·0407	0·00387

$k_n = 0·00395$.
Bei 10° $k_n = 0·00102$.

Tabelle 6. $b = 0·00624$.
$V = 134·4$ cm³. 58·3 % β-Form.

t	a	x	$(a_\beta - x_\beta)$	k	$\frac{k_\alpha}{k_\beta}$
0·5	0·00888	0·00174	0·00417	82·5	1·02
1·08	0·00869	0·00284	0·00341	79·9	1·00
2	0·00908	0·00393	0·00301	75·1	1·01
3	0·00880	0·00454	0·00247	74·9	0·98

$\frac{k_\alpha}{k_\beta} = 1·00$.

Ein anderes Gemisch mit 48·7 % β-Verbindung (dargestellt bei $-80°$) ergab $\frac{k_\alpha}{k_\beta} = 1·01$. Aus dem Mittel für k_α oben (vgl. Tabelle 3) 78·0 und $\frac{k_\alpha}{k_\beta} = 1·01$, resultiert $k_\beta = 77$. Für 10° wurde gefunden $\frac{k_\alpha}{k_\beta} = 0·97$. Für diese Temperatur ist k_α im Mittel $= 31·0$, somit $k_\beta = 32$.

Trimethyläthylenchlorhydrine.

α-Verbindung aus Methyl-α-chloräthylketon[1]) und Methylmagnesiumjodid; Entfernung von jodhaltigen Verunreinigungen durch Destillation; Ausbeute 25 %; Sdp. 141°.

Analyse: ber. C 48·96, H 9·05, Cl 28·95.
gef. C 48·63, H 9·15, Cl 29·17.

Alkalische Zersetzung in Tabelle 7. — α- und β-Chlorhydringemisch aus Trimethyläthylenoxyd und Chlorwasserstoff. Sdp.$_{55}$ 79° bis 80°; Analyse: gef. C 48·72, H 9·12, Cl 28·67. Alkalische Zersetzung in Tabelle 8. — Die Zersetzung in neutraler Lösung ergab 67 % β-Isomere. Die Bestimmung von k_{neutr} in 0·007 mol. Lösung ergab: 0·00210, 0·00209, 0·00207, 0·00203, 0·00202, mit dem Mittel 0·00206.

[1]) Dargestellt nach Korschun (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1128. 1905); Sdp.$_{40}$ = 46°, etwas höher als nach Korschun, aber übereinstimmend mit Kling (C. r. **140**. 313. 1905).

Tabelle 7. α-Isomere.
$a = b = 0{\cdot}00597$.
$V = 141{\cdot}9$ cm³.

t	x	k_α
0·50	0·00327	406
0·75	0·00382	397
1·50	0·00457	365
2	0·00485	363

k_{50} (extrapol.) $= 416$.

Tabelle 8.
67·0 % β-Verbindung.
$b = 0{\cdot}00832$. $V = 137{\cdot}2$ cm³.

t	a	x	$(a_\beta - x_\beta)$	k	$\frac{k_\alpha}{k_\beta}$
0·33	0·00753	0·00437	0·00190	469	0·69
0·50	0·00776	0·00508	0·00154	427	0·67
1·00	0·00829	0·00640	0·00099	403	0·64
1·25	0·00757	0·00632	0·00065	390	0·69

$\frac{k_\alpha}{k_\beta} = 0{\cdot}67$.

Für die α-Isomere gab eine Parallelbestimmung $k_{50} = 424$. In einer Serie bei grösserer Verdünnung ($a = b = 0{\cdot}00295$) wurde erhalten $k_{50} = 392$. Die Werte sind also hier ziemlich unsicher. Zufriedenstellend ist jedoch die Konstanz des Verhältnisses von $\frac{k_\alpha}{k_\beta} = 0{\cdot}67$, welches mit $k_\alpha = 424$ [1]) $k_\beta = 633$ gibt.

Tetramethyäthylenchlorhydrin.

Darstellung aus Pinakon und trockenem Chlorwasserstoff in kleinem Überschuss bei 65° bis 70°. Produkt in Wasser gegossen, gebildete Kristalle hart abgepresst, gewaschen und getrocknet. Die Substanz enthielt nach Chlorbestimmung 95 % Chlorhydrin; sie wurde direkt zu den kinetischen Bestimmungen benutzt, wobei die Konzentration aus der vollständigen Zersetzung berechnet wurden. Die schöne Konstante der neutralen Hydrolyse (Tabelle 9) liefert in der Tat einen sehr guten Beweis für die Berechtigung dieser Arbeitsweise. Die alkalische Zersetzung (Tabelle 10) musste bei niedriger Temperatur ($T = 0{\cdot}3°$) vorgenommen werden.

Tabelle 9. $T = 18{\cdot}0°$.
$a = 0{\cdot}0200$. $V = 50{\cdot}0$ cm³.

t	x	k_{neutr}
78	0·00486	0·00357
168	0·00902	0·00357
287	0·01295	0·00363
407	0·01535	0·00358

$k_n = 0{\cdot}00359$

Tabelle 10. $T = 0{\cdot}3°$.
$b = 0{\cdot}00244$. $V = 356{\cdot}0$ cm³.

t	a	x	k_α
0·33	0·00230	0·00068	510
0·58	0·00231	0·00097	502
1·00	0·00230	0·00126	480
2·00	0·00230	0·00163	468

$k_{50} = 490$.

Alkalische Parallelbestimmung gab $k_{50} = 500$.

[1]) Also der Wert für die hier gewöhnlichste Konzentration (0·006 mol.).

α-Diäthyläthylenchlorhydrine.

α-Verbindung aus Chloressigsäureäthylester und Äthylmagnesiumbromid, von einem Alkohol verunreinigt: $Sdp._{17} = 69°$ bis 70°; alkalische Zersetzung in Tabelle 11; die Totalkonzentration bestimmt durch vollständige Zersetzung.

α- und β-Chlorhydringemisch aus α-Diäthylenoxyd (Sdp. 105° bis 107°); Analyse: ber. *Cl* 25·96, gef. 25·61. Das Produkt enthielt gemäss seiner Chlorabspaltung in Wasser 68·2 % β-Verbindung. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion in 0·005 mol. Lösung: (k_{neutr}) 0·0284, 0·0278, 0·0264, 0·0265, 0·0256, 0·0255: Mittel: 0·0267. Alkalische Zersetzung in Tabelle 12.

Tabelle 11. α-Verbindung. $a = b = 0·00596$. $V = 136·5$ cm³

t	x	k
0·50	0·00221	198
1·25	0·00336	173
2·00	0·00396	166
2·50	0·00423	164

$k_{50} = 183$ (Parallelbest. 175).

Tabelle 12. 68·2 % β. $V = 131·4$ cm³.

t	a	b	x	$(a_\beta - x_\beta)$	k	$\frac{k_\alpha}{k_\beta}$
0·50	0·00537	0·00560	0·00190	0·00215	194	0·49
1·50	0·00537	0·00553	0·00332	0·00112	191	0·52
2·00	0·00540	0·00553	0·00370	0·00087	193	0·50
3·00	0·00544	0·00553	0·00414	0·00059	188	0·49

$$\frac{k_\alpha}{k_\beta} = 0·50.$$

Aus $k_\alpha = 179$ und $\frac{k_\alpha}{k_\beta} = 0·50$ erhält man $k_\beta = 358$.

Wegen der beträchtlichen Zersetzungsgeschwindigkeit in neutraler Lösung sind die Bestimmungen in Tabelle 12 ziemlich unsicher. Die Unsicherheit wird ja auch durch den Umstand beleuchtet, dass der Koeffizient für die reine α-Verbindung (Tabelle 11), welche eine wahre Konstante darstellen müsste, im Laufe der Reaktion stärker abnimmt als der „Durchschnittskoeffizient" k für das Gemisch (Tabelle 12), welcher einen Gang zeigen würde. Immerhin ist das Verhältnis $k_\alpha : k_\beta$ ohne Gang.

Über einen neuartigen, auf Grund von Dampfspannungsänderungen verfolgbaren Schütteleffekt (Thixotropieeffekt) bei Celluloselösungen.

Von

Max Ulmann.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 6. 33.)

Kolloiddisperse verdünnte Lösungen von Acetylcellulose in Eisessig weisen anfangs eine erhöhte Dampfspannung gegenüber dem reinen Lösungsmittel auf. Dieser Effekt verschwindet im Laufe einer bestimmten Zeit und wird durch Schütteln der Lösung wieder hervorgerufen. Es wird eine Methode zur kinetischen Verfolgung derartiger Erscheinungen angegeben.

1. Einleitung.

Umkehrbare, durch Schütteln hervorgerufene Zustandsänderungen kolloider Systeme sind mehrfach beobachtet worden. Vor allem haben H. Freundlich[1]) und Mitarbeiter festgestellt, dass sich eine grosse Zahl anorganischer und organischer Gele durch Schütteln verflüssigen lassen und dass das entstandene Sol im Verlauf einer bestimmten Zeit wieder zu einem Gel erstarrt. In naher Beziehung zu dieser isothermen, als Thixotropie[2]) bezeichneten Sol-Gelumwandlung steht die zuerst von W. Biltz und A. v. Vegesack[3]) bei Viscositätsmessungen an wässerigen Nachtblaulösungen beobachtete Erscheinung, dass ein durch bestimmte Zusätze zähflüssiger gewordenes Sol durch mechanische Einwirkung wieder leichtflüssiger wird. Auch bei Nitrocellulose in organischen Lösungsmitteln sind ähnliche Beobachtungen gemacht worden[4]). In die gleiche Gruppe[5]) umkehrbarer Zustandsänderungen gehört offenbar auch der unlängst von R. O. Herzog, O. Kratky und E. Pertertil[6]) auf optischem Wege nachgewiesene Schütteleffekt an verdünnten Celluloselösungen und anderen Solen. Diese

[1]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. II, S. 615ff, 1932; dort auch weitere Literatur. [2]) Nach T. Peterfi, Arch. Entw.mechan. **112**, 660. 1927. [3]) W. Biltz und A. v. Vegesack, Z. physikal. Ch. **73**, 481. 1910. S. 500. [4]) J. W. MacBain, K. E. Harvey und W. E. Smith, J. physical Chem. **30**, 312. 1926. [5]) Auch hier empfiehlt es sich wohl, den Begriff der Thixotropie nicht auf die Sol-Gelumwandlung (flüssig-fest) zu beschränken. [6]) R. O. Herzog, O. Kratky und E. Pertertil, Trans. Farad. Soc. **29**, 60 1933.

Systeme zeigen eine andere Depolarisation des TYNDALL-Lichtes, wenn sie längere Zeit in Ruhe gestanden haben als unmittelbar nach kräftigem Schütteln[1]).

Bei der Bedeutung, welche die verschiedenartigen Erscheinungen der Thixotropie für die Kenntnis kolloider Systeme haben, dürfte auch ein neuartiger Schütteleffekt von Interesse sein, der gelegentlich einer osmometrischen Untersuchung kristallisierter Acetylcellulose in Eisessig beobachtet wurde und über den im folgenden kurz berichtet werden soll.

Frisch bereitete Lösungen kristallisierter Acetylcellulose in Eisessig zeigen oberhalb einer gewissen Konzentration anfangs eine starke Erhöhung der Dampfspannung des Lösungsmittels, die im Laufe einer bestimmten Zeit bis zu der Dampfspannung des reinen Eisessigs abnimmt. Schütteln der Lösung verursacht eine erneute Erhöhung der Dampfspannung. Diese isotherm verlaufende Zustandsänderung des kolloiddispersen Sols erwies sich als streng reversibel.

2. Beschreibung der Versuchsergebnisse.

Methodisches. Der Vergleich der Dampfspannung der zu untersuchenden Lösungen, wie auch ihre zeitliche Änderung, mit der Dampfspannung des reinen Lösungsmittels erfolgte vermittels einer kürzlich[2]) beschriebenen Apparatur zur Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation. Hier befinden sich Lösung und reines Lösungsmittel durch die Dampfphase miteinander verbunden in einem hoch evakuierten Raum; das Lösungsmittel unter einer porösen Platte (halbdurchlässige Scheidewand), wodurch sich Druckunterschiede zwischen den zwei Phasen Flüssigkeit: Dampf herstellen lassen. Die Versuchsanordnung gestattet, Richtung und Geschwindigkeit der durch die Dampfspannungsdifferenz von Lösung und Lösungsmittel verursachten Destillation festzustellen. Ausserdem besteht die Möglichkeit, zu Vergleichszwecken durch Ausüben eines negativen Druckes auf das reine Lösungsmittel dessen Dampfspannung zu erniedrigen[3]).

Bestimmt wird der auf die Lösung auszuübende negative Druck in Millimeter *Hg*, welcher notwendig wäre, um die durch die gelöste

[1]) Von B. LANGE ist derselbe Effekt bei der Umwandlung des CeO_2-Sols in das Gel beobachtet worden (Z. physikal. Ch. (A) **132**, 1. 1928. S. 20.) [2]) M. ULMANN, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 419. 1931; **164**, 318. 1933. [3]) Zum Problem der Dampfspannungserniedrigung durch negativen Druck (negative Pressung) vgl. Lehrbuch der allgemeinen Chemie von WI. OSTWALD, II, 2, S. 362ff. 1911 und G. A. HULETT, Z. physikal. Ch. **42**, 353. 1903.

Substanz erhöhte Dampfspannung der Lösung soweit zu erniedrigen, dass sie der Dampfspannung des reinen Eisessigs gleichkommt, dass also keine Destillation zwischen Lösung und Lösungsmittel stattfindet. Es wird somit die Differenz zwischen der Dampfspannung der Lösung und des Lösungsmittels festgestellt, ausgedrückt durch die Differenz des inneren Druckes, unter welchem einerseits die Lösung, andererseits das Lösungsmittel steht. Wegen apparativer und methodischer Einzelheiten sei auf die früheren Mitteilungen verwiesen.

Die nachfolgenden Tabellen bringen an Versuchsdaten: 1. den negativen Druck, unter welchem während einer Messung das zum Vergleich dienende reine Lösungsmittel steht[1]) (Fig. 1, Abszisse rechts),

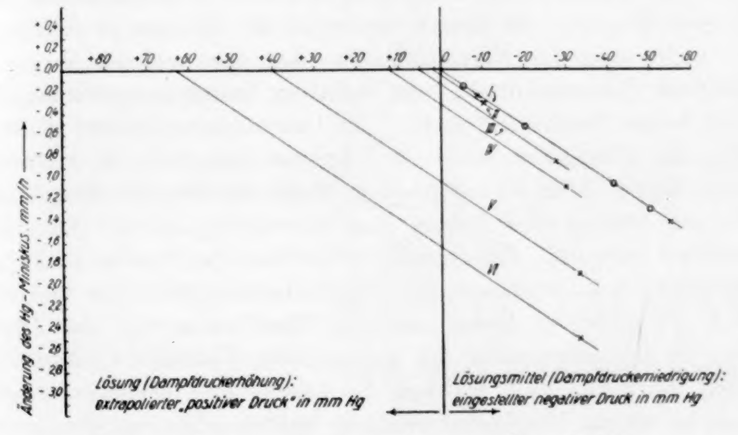


Fig. 1. Schema für die Auswertung der Versuchsdaten.

2. das während eines bestimmten Zeitraumes beobachtete Sinken eines *Hg*-Meniscus, verursacht durch Destillation von der Lösung zum Lösungsmittel, 3. diese Änderung pro Stunde (Fig. 1, Ordinate), 4. der sich aus diesen Daten graphisch ergebende negative Druck, welcher notwendig wäre, um die durch die gelöste Substanz bewirkte Dampfdruckerhöhung auf den Wert des reinen Eisessigs zu erniedrigen (Fig. 1, Abszisse links). Dieser Wert entspricht dem „positiven Druck", unter dem die Lösung durch die Wirkung des gelösten Stoffes steht.

---

[1]) Aus methodischen Gründen muss immer ein gewisser negativer Druck auf das Lösungsmittel ausgeübt werden. Die apparativen Verhältnisse bedingen es, dass mit der Grösse des angewandten negativen Druckes die Genauigkeit einer Messung wächst.

Tabelle 1. Reiner Eisessig (Smp. 16·5°) (Fig. 1, I ⊙), 20°.

Negativer Druck in mm *Hg* bei 0°	Zeit in Stunden	Änderung des *Hg*-Meniskus in mm	Änderung in mm/Std.	Extrapolierter „positiver Druck“ in mm *Hg*
5·6	10	−1·40	−0·14	0·0
20·3	4	−2·08	−0·52	0·0
41·2	1	−1·06	−1·06	0·0
50·0	1	−1·30	−1·30	0·0

Fig. 1 veranschaulicht die Auswertung der Versuchsdaten. Kurve I (⊙) entspricht Messungen, bei welchen an Stelle der Lösung reines Lösungsmittel verwandt wurde (Tabelle 1; unter der Platte und aussen reines Lösungsmittel; man vgl. dazu das früher[1]) gegebene Schema), die Gerade schneidet die Abszisse im Nullpunkt, d. h. stellt man das Niveaugefäss so ein, dass auf die Vergleichsflüssigkeit (Lösungsmittel) kein negativer Druck ausgeübt wird, so findet keine Destillation statt. Die Dampfspannung der zu untersuchenden Flüssigkeit und der Vergleichsflüssigkeit sind einander gleich. Kurve II bis VI entsprechen Fällen, bei welchen die zu untersuchende Lösung eine höhere Dampfspannung als die Vergleichsflüssigkeit aufweist. Die Geraden schneiden die Abszisse links vom Nullpunkt, d. h. wird auf die Vergleichsflüssigkeit kein negativer Druck ausgeübt, so findet trotzdem Destillation von der Lösung statt, die Dampfspannung der untersuchten Lösung ist grösser. Im dritten möglichen Fall, bei dem die Lösung eine niedrigere Dampfspannung als die Vergleichsflüssigkeit besitzt, schneiden die Geraden die Abszisse rechts vom Nullpunkt, d. h., wird auf die Vergleichsflüssigkeit kein negativer Druck ausgeübt, so findet Destillation zur Lösung statt, die Dampfspannung der untersuchten Lösung ist kleiner (trifft zu, falls eine molekulardisperse Lösung vorliegt).

Messungsergebnisse. Im nachstehenden sollen der Kürze halber nur diejenigen Versuchsergebnisse gebracht werden, welche mit verdünnten Lösungen eines kristallisierten Acetylcellulosepräparates[2]) in Eisessig erhalten worden sind. Konstanten des Präparates: Essigsäuregehalt 61·7 % (für Triacetat ber. 62·5 %); Smp. 280° bis 285° unter Zersetzung: $[\alpha]_D^{20} = 23 \cdot 0$ (Chloroform); scharfes und schleierfreies Röntgendiagramm der Acetylcellulose II. Versuchstemperatur 20°.

[1]) Z. B. M. Ulmann, Bioch. Z. **251**, 458. 1932. S. 463. [2]) Über die Darstellung des Präparates vgl. K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess, Lieb. Ann. **491**, 52. 1931.

Wird 0·5 g der Acetylcellulose in 100 cm³ Eisessig gelöst, so erhält man nach Einstellung des Gleichgewichtes eine kolloiddisperse Lösung, deren Dampfspannung gleich derjenigen des reinen Eisessigs ist. Zur Einstellung dieses Endgleichgewichtes ist eine bestimmte Zeit notwendig[1]). In Tabelle 2 sind die Messungsergebnisse für eine bei Raumtemperatur hergestellte Lösung und in Tabelle 3 (Fig. 2, IV) die Ergebnisse für eine zweite Lösung zusammengestellt, die vor der Messung bis zum Gefrieren des Eisessigs (1 Stunde) abgekühlt worden war. Beginn der Messung 1 Stunde nach Beendigung des sichtbaren Auflösungsvorganges bzw. nach Auftauen der gefrorenen Lösung. In beiden Fällen ist die Differenz der Dampfspannung zwischen Lösung und Lösungsmittel anfangs sehr gross, die Dampfspannung des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff stark erhöht. Erst im Verlauf mehrerer Stunden tritt ein Gleichgewichtszustand ein, im ersten Fall bedeutend langsamer (etwa 29 Stunden) als im zweiten (etwa 11 Stunden), die Dampfspannung der Lösung entspricht dann derjenigen des reinen Eisessigs.

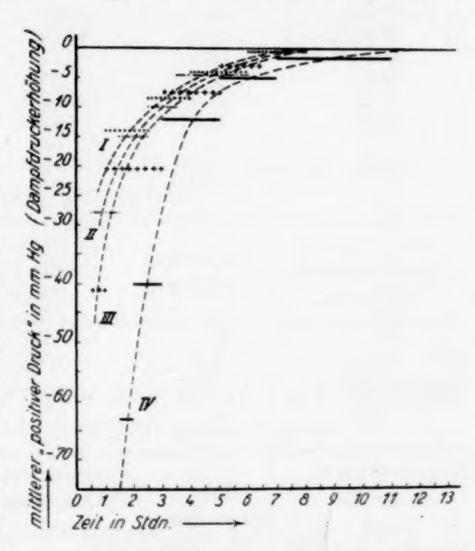


Fig. 2. Zeitliche Änderung des Dampfdruckes nach dem Schütteln der Lösung.

Derartige kolloiddisperse Celluloselösungen sind gegenüber mechanischen Einwirkungen (Schütteln) empfindlich. Kurzes Schütteln zieht eine erneute Erhöhung der Dampfspannung der Lösung nach sich, die mit der Zeit absinkt. Tabelle 4 veranschaulicht das Resultat eines solchen Schüttelversuches. Die Erscheinung ist beliebig oft reproduzierbar. Gefrierenlassen der Lösung (Tabelle 5) oder einstündiges Erwärmen auf 50° (Tabelle 6) bewirken keine merkbaren

[1]) Wie früher gezeigt worden ist, stellt sich auch beim Lösen von Maltoseoctacetat und Cellobioseoctacetat (etwa 0·9 g in 100 cm³ Eisessig) ein stationäres Lösungsgleichgewicht erst nach Ablauf einer bestimmten Zeit ein. Vgl. M. Ulmann und K. Hess, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 495. 1933.

Tabelle 2. Acetylcellulose; 0·5005%ige Lösung, bei Raumtemperatur gelöst.

Negativer Druck in mm *Hg* bei 0°	Zeit in Stunden	Änderung des *Hg*-Meniskus in mm	Änderung in mm/Std.	Extrapolierter „positiver Druck" in mm *Hg*
—	1	—	—	—
85·0	1	−24·0	−24·0	1260·0
28·5	1	−12·0	−12·0	640·0
32·0	1	− 3·15	− 3·15	118·0
29·5	1	− 2·10	− 2·10	75·5
37·0	1	− 1·90	− 1·90	57·6
35·5	1	− 1·71	− 1·71	49·5
34·0	1	− 1·50	− 1·50	42·0
31·6	2	− 2·80	− 1·40	38·5
71·2	1	− 2·10	− 2·10	34·0
8·9	1	− 0·83	− 0·83	32·5
3·5	11	− 6·16	− 0·56	24·0
3·2	2	− 0·60	− 0·30	12·8
33·0	3	− 2·25	− 0·75	5·5
31·1	1	− 0·64	− 0·64	1·0
27·0	8	− 4·32	− 0·54	0·0
22·0	10	− 4·42	− 0·44	0·0
74·8	2	− 3·04	− 1·52	0·0

Tabelle 3. Acetylcellulose; 0·5007%ige Lösung, vor Messung ausgefroren (Fig. 1, I bis VI ×, Fig. 2, IV).

Negativer Druck in mm *Hg* bei 0°	Zeit in Stunden	Änderung des *Hg*-Meniskus in mm	Änderung in mm/Std.	Extrapolierter „positiver Druck" in mm *Hg*
—	1	—	—	—
64·0	0·5	− 2·45	− 4·90	128·0
33·0	0·5	− 1·24	− 2·50	63·0
33·0	1	− 1·90	− 1·90	40·0
30·0	2	− 2·18	− 1·09	12·0
27·5	2	− 1·70	− 0·85	5·0
10·5	4	− 1·24	− 0·31	1·5
9·0	10	− 2·28	− 0·228	0·0
55·1	1	− 1·42	− 1·42	0·0

Änderungen im Ablauf des Schütteleffektes. Fig. 2 (I bis III) veranschaulicht die Kinetik der Zustandsänderung der Lösung nach dem Schütteln (Abszisse: Versuchsdauer in Stunden, Ordinate: die im Verlaufe eines bestimmten Zeitabschnittes beobachtete mittlere Dampfspannungserhöhung der Lösung, ausgedrückt durch den „positiven Druck" in Millimeter *Hg*). Die durch mechanische Einwirkung hervorgerufene Dampfspannungserhöhung ist danach in allen drei Fällen nach etwa 8 Stunden wieder verschwunden.

Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Zustandsänderung abläuft, hängt von der Konzentration ab. Bei verdünnteren Lösungen

Tabelle 4. Acetylcellulose; 0·5007 %ige Lösung, nach Schütteln (Fig. 2, II)

Negativer Druck in mm *Hg* bei 0°	Zeit in Stunden	Änderung des *Hg*-Meniskus in mm	Änderung in mm/Std.	Extrapolierter „positiver Druck" in mm *Hg*
—	0·5	—	—	—
56·0	1	— 1·90	— 1·90	28·0
32·8	1	— 1·14	— 1·14	15·0
34·5	1	— 1·00	— 1·00	10·0
10·0	2·5	— 0·80	— 0·32	4·5
6·0	10	— 1·42	— 0·14	0·0
49·1	1	— 1·10	— 1·10	0·0

Tabelle 5. Acetylcellulose; 0·5007 %ige Lösung, nach Ausfrieren (Fig. 2, III).

Negativer Druck in mm *Hg* bei 0°	Zeit in Stunden	Änderung des *Hg*-Meniskus in mm	Änderung in mm/Std.	Extrapolierter „positiver Druck" in mm *Hg*
—	0·5	—	—	—
64·5	0·5	— 1·18	— 2·36	41·0
37·5	2	— 2·60	— 1·30	20·5
35·6	2	— 1·93	— 0·965	7·5
34·5	1·5	— 1·27	— 0·85	3·0
9·9	3	— 0·66	— 0·22	0·0
4·4	14	— 1·28	— 0·107	0·0
67·0	0·5	— 0·75	— 1·50	0·0

Tabelle 6. Acetylcellulose; 0·5007 %ige Lösung, nach Erwärmen auf 50° (Fig. 2, I).

Negativer Druck in mm *Hg* bei 0°	Zeit in Stunden	Änderung des *Hg*-Meniskus in mm	Änderung in mm/Std.	Extrapolierter „positiver Druck" in mm *Hg*
—	1	—	—	—
45·5	1·5	— 2·01	— 1·34	14·0
43·1	1·5	— 1·74	— 1·16	8·5
19·0	2	— 1·02	— 0·51	4·0
18·0	2	— 0·84	— 0·42	0·5
18·0	2	— 0·80	— 0·40	0·0
4·2	14	— 1·24	— 0·09	0·0

klingt die erhöhte Dampfspannung in kürzerer Zeit ab, als bei konzentrierten Lösungen, wie beispielsweise aus Tabelle 7 (Verdünnen von 0·5 % auf 0·31 %) hervorgeht. Schon nach 5 Stunden beträgt die Dampfspannungsdifferenz zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel Null (gegenüber 29, 11 und 8 Stunden, vgl. oben).

Der Schütteleffekt ist nach den bisherigen Versuchen streng auf den Konzentrationsbereich beschränkt, in dem der osmotische Druck

Tabelle 7. Acetylcellulose; 0·3128%ige Lösung, nach Verdünnen einer Lösung von 0·5%.

Negativer Druck in mm *Hg* bei 0°	Zeit in Stunden	Änderung des *Hg*-Meniskus in mm	Änderung in mm/Std.	Extrapolierter „positiver Druck" in mm *Hg*
—	1	—	—	—
59·3	1	− 2·70	− 2·70	85·5
58·2	1	− 1·50	− 1·50	21·7
57·3	1	− 1·30	− 1·30	12·2
56·1	1	− 1·12	− 1·12	3·5
32·3	6	− 3·64	− 0·607	0·0
11·0	10	− 2·10	− 0·21	0·0

im Gleichgewicht der Lösung Null ist, d. h. auf den kolloiddispersen Zustand der Lösung. In 0·25 und niederprozentigen Lösungen, in denen nach den an anderem Ort[1]) beschriebenen Versuchen die Acetylcellulose in kristalloid gelöster Phase vorliegt, tritt der Schütteleffekt nicht auf.

Demnach ermöglicht der Schütteleffekt eine weitere Abgrenzung des kolloiden Lösungsbereiches der Acetylcellulose gegenüber dem Bereich der echten Lösung.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Da bisher noch nicht genügend Erfahrungen über den Einfluss von Kolloiden auf die Dampfspannung des Dispergierungsmittels vorliegen, ist es noch nicht möglich, für die im vorangehenden beschriebenen Erscheinungen eine eindeutige Erklärung zu geben. Es ist denkbar, dass die durch mechanische Einwirkung erhöhte freie Energie eines kolloiden Systems sich in der Erhöhung der Dampfspannung des Lösungsmittels auswirkt. Beobachtungen, die dem Verhalten der kolloiden Lösung von Acetylcellulose in Eisessig in bezug auf die Dampfspannungserhöhung noch am ehesten an die Seite zu stellen wären, sind von H. B. Baker[1]) beschrieben worden, nach denen Zuckerkohle, Thoriumoxyd und Platinmohr die Dampfspannung von Flüssigkeiten wie Eisessig, Äther, Benzol und anderen erhöhen. Während aber bei den Versuchen von Baker, die durch eine feste, sichtbare Suspension erhöhte Dampfspannung nach Erreichen eines

[1]) K. Hess und M. Ulmann, Lieb. Ann. **504**, 81. 1933. [1]) H. B. Baker, J. chem. Soc. London **1927**, 949. Der Autor erklärt die Erscheinung durch die Annahme einer Verschiebung von Assoziationsgleichgewichten durch den Zusatzstoff zugunsten kleinerer Einheiten.

bestimmten maximalen Wertes bestehen bleibt[1]), verschwindet sie bei den kolloiddispersen Acetylcelluloselösungen nach einer bestimmten Zeit wieder. Erst Schütteln der Lösung bringt den Zustand der erhöhten Dampfspannung erneut hervor. Die mechanische Einwirkung führt zu einer Erhöhung der freien Energie des Systems, folglich liegt eine Dampfdruckerhöhung des Lösungsmittels im Bereich des Möglichen, ohne dass die Erscheinung zu Widersprüchen mit der Thermodynamik führt.

Zusammenfassend ergibt sich für das System Acetylcellulose—Eisessig im Gebiet kolloider Dispergierung ein labiler und ein stabiler Zustand. Der labile Zustand wird durch Schütteln (Erhöhung der freien Energie des Systems) hervorgerufen und äussert sich in einer auffallenden Erhöhung der Dampfspannung des Lösungsmittels, so dass jedenfalls in diesem Zustande eine gewisse Wechselwirkung zwischen den kolloiden Teilchen und den Flüssigkeitsmolekülen angenommen werden muss. Mit der Zeit geht der labile Zustand in einen stabilen über, wie aus dem zeitlichen Abklingen der erhöhten Dampfspannung zu folgern ist. Wegen der Schüttelempfindlichkeit des stabilen Zustandes dürften sich für diesen Zustand die gleichen Vorstellungen über die räumliche Anordnung und die Wirkung der Kolloidteilchen aufeinander heranziehen lassen, die zur Deutung der schon früher bekannten Thixotropieeffekte entwickelt worden sind.

Man hat es demnach bei den kolloiddispersen Lösungen der Acetylcellulose in Eisessig mit zwei Vorgängen zu tun, die einander ablösen. In der ersten Phase des Lösungsvorganges der Substanz überwiegt der Einfluss der Kolloidteilchen auf das Lösungsmittel, in der zweiten die Wirkung der Teilchen aufeinander, die zu einem bestimmten Endgleichgewichtszustand führt. Dieses Endgleichgewicht kann wie bei thixotropen Solen durch mechanische Einwirkung zerstört werden. Dabei sei die grosse Verdünnung besonders hervorgehoben, bei der Acetylcellulose in Eisessig noch die beobachteten thixotropen Erscheinungen zeigt.

Herrn Prof. Dr. K. Hess danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

[1]) Inwieweit diese Erscheinung nicht zu Widersprüchen mit der Thermodynamik führt, bedarf noch einer besonderen Untersuchung. Es dürfte sich empfehlen, die oben entwickelte Methode der Dampfspannungsmessung auf die von Baker behandelten Fälle auszudehnen.

Bücherschau.

Handbuch der Radiologie, von E. Marx. Band VI, 2. Auflage. Quantenmechanik der Materie und Strahlung, Teil 1: Atome und Elektronen. 466 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. M. 41.—, geb. M. 43.—.

Der Band wird eingeleitet durch ein Kapitel „Korpuskular- und Wellentheorie“ von Max v. Laue, in dem die von de Broglie und Schrödinger begründete Wellenmechanik zusammen mit Diracs Theorie des Elektrons dargestellt wird. Wir stehen nicht an, diese Darstellung wegen der Prägnanz der Formulierung, der Eindringlichkeit ihrer Kritik und wegen ihrer Besonnenheit als die beste uns bekannte zu bezeichnen. Man lese z. B. folgende Sätze: „Es zieht sich jetzt durch die gesamte Physik eine Kluft, die sich zur Zeit nicht überbrücken lässt. Das ist gewiss recht schmerzlich. . . . Es liegt unseres Erachtens aber kein Grund vor, an einer schliesslichen, voll befriedigenden Vereinigung von Wellen- und Korpuskulartheorie zu verzweifeln. Man suche nur nicht, vorschnell diese Vereinigung durch tiefsinnig klingende Worte vorzutäuschen.“ Oder: „An die Ungenauigkeitsrelationen haben sich lange Diskussionen über die Gültigkeit des Kausalitätsprinzips geknüpft . . . Uns erscheint diese erkenntnistheoretische Erörterung verfrüht, solange wir den physikalischen Sinn der Wellenmechanik nicht sicherer angeben können.“ Man konnte in der Tat in manchen theoretisch-physikalischen Untersuchungen nicht selten orphische Sprüche lesen, die sowohl Besonnenheit als philosophische Bildung durchaus vermissen liessen. (Der oben wiedergegebene Standpunkt Laues deckt sich im übrigen mit dem seines kleinen Aufsatzes im Dezemberheft 1932 der „Naturwissenschaften“, der zu dem wenigen gehört, das gleichzeitig den Ansprüchen exakter Naturforschung und philosophischer Bildung genügt.) Im einzelnen behandelt Laue die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung, um sie insbesondere auf den harmonischen Oszillator, den Rotator, die wasserstoffähnlichen Atome und den normalen Zeeman-Effekt anzuwenden. Dann folgt die Darstellung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, eine Erörterung über Wellenpakete und Wellengruppen im kräftefreien Raum, dann der „statistische Schwerpunktssatz“ von Ehrenfest, sowie eine (sehr kurze) Darstellung der Quantenmechanik von Heisenberg, Born und Jordan. Daran schliessen sich die Heisenbergschen Ungenauigkeitsbeziehungen, sowie die Behandlung des lichtelektrischen Effektes unter Benutzung der Diracschen Methode der Störungsrechnung. Zum Schluss folgt Diracs Theorie des Elektrons, die freilich ein eindringendes Studium verlangt, sowie ihre Anwendung auf die Feinstruktur der wasserstoffähnlichen Spektren, welche die Diracsche Theorie in Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert (im Gegensatz zur ursprünglichen Schrödingerschen Theorie). Erwähnt sei noch die Ableitung eines (nichtstatistischen) Schwerpunktssatzes aus der Schrödingerschen Theorie, der (jedenfalls in seiner allgemeinen Fassung) in der Literatur wohl noch nicht ausgesprochen war. Leider sind die Gleichungen vielfach durch Druckfehler entstellt.

Im 2. Kapitel behandeln Hanle und Larché die Anregung und Ionisierung, insbesondere durch Lichteinstrahlung und durch Elektronenstoss. Dann folgen

die Abschnitte über Anregung und Ionisierung fester Körper, Anregung des charakteristischen Röntgenspektrums durch Elektronenstoss, eine ausführliche Diskussion der Stösse zweiter Art, dann Wiedervereinigung und Umladung, schliesslich thermische Anregung und Ionisierung. Der Aufsatz zeigt gute Sachkenntnis. Die Lektüre wird zuweilen etwas beeinträchtigt durch gewisse Saloppheiten im Ausdruck.

Das 3. Kapitel von F. Bloch in Leipzig behandelt die Elektronentheorie der Metalle. Nach einem kurzen Überblick über die klassische Elektronentheorie der Metalle, die im wesentlichen von Drude herrührt, diskutiert der Verfasser die Modifikationen, die an der klassischen Auffassung nach den Untersuchungen von Pauli und Sommerfeld anzubringen sind (Ersatz der Boltzmann-Statistik durch die Fermi-Statistik). Der Artikel ist gut gelungen, aber zuweilen so knapp gefasst, dass für das Verständnis Schwierigkeiten entstehen. Im letzten Kapitel endlich behandelt Beck Kernbau und Quantenmechanik. Von dem reichen Inhalt seien erwähnt die Erörterungen über Aufbau des Kernsystems, der Zusammenhang der Kerneigenschaften mit den optischen Spektren und radioaktive Erscheinungen.

Die Ausstattung des Bandes ist, wie immer bei dem Verlag, gut.

C. Schaefer.

Ergebnisse der Enzymforschung, herausgegeben von F. F. Nord und R. Weidenhagen. Bd. II. XII und 358 Seiten mit 58 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis brosch. M. 28.—, geb. M. 30.—.

Der II. Band der von Nord und Weidenhagen herausgegebenen „Ergebnisse der Enzymforschung" ist im stattlichen Umfang von über 22 Druckbogen erschienen und setzt die 16 Abschnitte des I. Bandes mit ebenso vielen neuen Beiträgen fort, wovon fünf in englischer Sprache verfasst sind. Der Nutzen, den die Ergebnisse bieten, geht über die Ankündigung der Herausgeber „dem Forscher den Überblick über das oft schwer zugängliche Material zu erleichtern" weit hinaus. Es sind Vertreter der verschiedensten Arbeitsrichtungen hauptsächlich deutscher, englischer, skandinavischer und nordamerikanischer Laboratorien, die hier zu Wort kommen. Ihre ausführlichen zusammenfassenden Darlegungen und mitunter (wenn auch zu selten) ihre Kritik angrenzender und entgegenstehender Ergebnisse anderer ersetzt einigermassen den Gedankenaustausch von Schule zu Schule und von Land zu Land. Manche Beiträge sind freilich kaum etwas anderes als Abdrucke der in-ausländischen Zeitschriften erschienenen Originalabhandlungen.

Die Arbeitsgebiete der Hormone und Vitamine kommen gewiss mit ihren in Konstitutionsformeln greifbaren Fortschritten den Neigungen und dem Verständnis der Chemiker mehr entgegen als die in ihrer Methodik und ihren Arbeitszielen noch vielseitigere und weiterreichende Enzymforschung. Letztere mag zum grossen Teil Chemie der Zukunft sein, während Vitamine und Hormone strukturchemische Gegenwartsaufgaben stellen. Aber auch in der Enzymforschung sind die Fortschritte so rasch, dass einzelne Abschnitte des vorliegenden Bandes schon beim Erscheinen weit überholt waren. Eines der Beispiele hierfür ist der Abschnitt von Northrop und Kunitz „Isolation and properties of crystalline trypsin", dessen Pointe „the tryptic activity is a property of the protein molecule" nach den wichtigen Ergebnissen von Dyckerhoff und Tewes sowie von Waldschmidt-Leitz und Kofrányi keine Geltung mehr beanspruchen darf.

Die Veröffentlichung physiologisch-chemischer Arbeiten ist heute durch die Kurzfassungsvorschriften der Schriftleitungen erschwert. Gewiss werden die Redakteure ihre Aufgabe so verstehen, dass zwischen guten und geringwertigen Arbeiten unterschieden und dass vermieden werden muss, Arbeiten von ungleichem Gehalt mit gleichem Massstab zu messen. Aber in der Zeit der aus wirtschaftlichen Erwägungen gebotenen Einschränkung der Veröffentlichungen ist die Herausgabe der „Ergebnisse der Enzymforschung" verdienstvoll und dankenswert. *Willstätter.*

Der Äther im Lichte der klassischen Zeit und der Neuzeit, von L. Zehnder. 76 Seiten. H. Laupp, Tübingen 1933. Preis brosch. M. 3.20.

In dieser Broschüre versucht der Verfasser, nach einer kurzen historischen Einleitung, eine im wesentlichen qualitative Theorie der physikalischen Vorgänge aufzubauen, die eine Wiedergeburt der Ätherhypothese darstellen soll. Nach Zehnder erfüllt der Äther im hochverdünnten Gaszustand den Weltraum. Die „Ätheratome", deren Masse nur etwa $^9/_{16}$ des 10^{10}ten Teiles (!) der Wasserstoffatommasse ausmachen soll, besitzen bei Gültigkeit des Äquipartitionsgesetzes mittlere Geschwindigkeiten von etwa 4/3 der Lichtgeschwindigkeit (!), so dass durch diese (völlig willkürlichen) Annahmen das Resultat „herausspringt", dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Lichtwellen im Vakuum sich zur mittleren Geschwindigkeit der Ätheratome ebenso verhält wie die Schallgeschwindigkeit zur mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle.

Aus der Vorstellung, jedes Atom bestehe aus einem festen Kern, der von einer auf ihn gepressten, verflüssigten Ätherhülle dicht umgeben ist, glaubt der Verfasser die Seriengesetze der Linienspektren, in Analogie zu den Schwingungen gekoppelter elektrischer Kreise, verstehen zu können.

Das Licht selbst pflanzt sich als longitudinale (!) Wellenbewegung im Äther des Weltraumes fort, wird jedoch in den Ätherhüllen der Atome in transversale Schwingungen umgewandelt (Analogie mit den Wasserwellen). Auch alle Erscheinungen der Elektrizität, die als „Wärme der Ätheratombewegung" gedeutet wird, alle optischen Phänomene einschliesslich des Michelson-Versuches, ja sogar die mitogenetische Strahlung, werden als zwanglose Folgerungen der Ätherhypothese angesehen.

Nach Ansicht des Referenten hat diese von Zehnder propagierte Physik, die leichter Hand alle Erkenntnisse der letzten Jahrzehnte über Bord wirft, kaum mehr etwas mit den Anschauungen der heutigen Physik gemein. *F. Reiche.*

Eingegangene Bücher.

Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, 3. Abt., 2. Teil, A, Lieferung 2: Eisen und seine Verbindungen. S. 337 bis 558. (S. Hirzel, Leipzig 1933.) Brosch. M. 21.—.

d'Ans, J., Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. 254 Seiten. (Verlags-Gesellschaft für Ackerbau, Berlin 1933.)

Bavink, Bernh., Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften, 5. Aufl. 650 Seiten. (S. Hirzel, Leipzig 1933.) Brosch. M. 15.—, geb. M. 17.—.

Burg, Herrmann, Gedanken zur Naturlehre. 71 Seiten. (Hans Huber, Bern und Berlin 1933.) Fr. 2.80, M. 2.25.

Davies, Cecil W., The Conductivity of Solutions, 2. Edition. 281 Seiten. (Chapman & Hall, London 1933.) 15 d net.

Daynes, H. A., Gas Analysis. 347 Seiten. (University Press, Cambridge 1933.) 16 d net.

Degkwitz, Rudolf, Lipoide und Ionen. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. XXXI. 323 Seiten. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933.) Brosch. M. 28.—, geb. M. 29.20.

Engelhardt, Viktor, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. I, Teil 3. 448 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 39.—, geb. M. 41.—.

Engelhardt, Viktor, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. II, Teil 2, Die technische Elektrolyse wässeriger Lösungen. 326 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 30.—, geb. M. 32.—.

Eucken-Jakob, Der Chemie-Ingenieur, Bd. I, Teil 3, Thermisch-mechanische Materialtrennung. 327 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 30.—, geb. M. 31.50.

Eucken-Jakob, Der Chemie-Ingenieur, Bd. II, Teil 4, Physikalisch-chemische Analyse im Betriebe. 388 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 36.—, geb. M. 38.—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 35, Aluminium B 1. 308 Seiten. (Verlag Chemie, Berlin 1933.) M. 48.—, Subskr.-Preis M. 42.—.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 3, 1. Teil, Abschnitt I, Dohse, H. und Mark, H., Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern. 116 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 12.—.

Henri, Victor, Matière et Énergie. 436 Seiten. (Hermann & Co., Paris 1933.) Fr. 110.—.

Hevesy-Alexander, Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. 80 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Kart. M. 4.80.

Journal of the Indian Chemical Society, Special Number (Sir Prafulla Chandra Ray seventieth Birthday Commemoration Volume). 362 Seiten. (The Indian Chemical Soc., Calcutta 1933.)

Klemperer, Otto, Einführung in die Elektronik. 303 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1933.) Brosch. M. 18.60, geb. M. 19.80.

Kopaczewski, W., Traité de Biocolloïdologie, Bd. I, Pratique des Colloïdes, Teil IV: Mesures optiques et données numeriques. S. 529 bis 785. (Gauthier-Villars & Co., Paris 1930.)

Kopaczewski, W., Traité de Biocolloïdologie, Bd. II, Biocolloïdes, Teil I: S. 1 bis 257. Géocolloïdes Phytocolloides. Teil II: S. 260 bis 517. Zoocolloïdes. (Gauthier-Villars & Co., Paris 1931.) Teil I: Fr. 40.—. Teil II: Fr. 40.—.

Kopaczewski, W., Traité de Biocolloïdologie, Bd. III, Phénomènes colloïdaux. Teil I: S. 1 bis 168. Phénomènes de Contact. Phénomènes électrocapillaires. Teil II: S. 169 bis 363. Conditions d'équilibre des Colloïdes. Teil III: S. 365 bis 591. Caractères généraux de l'état colloïdal. (Gauthier-Villars & Co., Paris 1932/1933.) Teil I: Fr. 40.—. Teil II: Fr. 35.—. Teil III: Fr. 35.—.

Krise und Neuaufbau in den exakten Wissenschaften (5 Wiener Vorträge). 122 Seiten. (Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933.) M. 3.60, öster. S 5.40.

MacAdams, Heat Transmission. 383 Seiten. (MacGraw Hill Book Co., New York und London 1933.) 30 d net.

Maurach, H., Johann Kunckel (1630 bis 1703). Deutsches Museum, 5. Jahrg., Heft 2. S. 30 bis 64. (VDI-Verlag, Berlin 1933.) Brosch. M. 0.90.

Müller, Wolf Joh., Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. 99 Seiten. (Verlag Chemie, Berlin 1933.) Brosch. M. 6.—, geb. M. 7.—.

Oppenheimer, Carl, Chemische Grundlagen der Lebensvorgänge. 298 Seiten. (Georg Thieme, Leipzig 1933.) Brosch. M. 22.50, geb. M. 24.50.

Patry, Marcel, Combustion et Detonation. 182 Seiten. (Hermann & Co., Paris 1933.) Fr. 45.—.

Schmidt, Hans, Fortschritte der Serologie. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. XXX. 191 Seiten. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933.) Brosch. M. 12.—, geb. M. 13.20.

Stumper, R., Die physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihrer Verhütung. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge, Heft 3, 2. Aufl.) 74 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1933.) Geb. M. 5.30.

Tammann, Gustav, Der Glaszustand. 123 Seiten. (Leopold Voss, Leipzig 1933.) Brosch. M. 8.70.

Wieland, Heinrich, Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge. 96 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1933.) Brosch. M. 7.80.

Wizinger, R., Organische Farbstoffe. 122 Seiten. (Ferd. Dümmler, Berlin und Bonn 1933.) Kart. M. 9.80, geb. M. 11.80.

Zschimmer, Eberh., Das System Kieselerde—Quarzgut und Quarzglas—Silikasteine. 138 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1933.) Brosch. M. 13.—.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.